



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY

A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

**KERAMICKÁ POUZDRA - ITERAKCE KOVŮ S
KERAMICKÝMI MATERIÁLY PŘI VÝPALOVÝCH
TEPLOTÁCH**

CASES PACKAGES - INTERACTION OF METALS WITH CERAMIC MATERIALS DURING SINTERING
TEMPERATURES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jakub Smejkal

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Michal Řezníček, Ph.D.

BRNO 2017

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**

Ústav mikroelektroniky

Student: Jakub Smejkal

ID: 170985

Ročník: 3

Akademický rok: 2016/17

NÁZEV TÉMATU:

Keramická pouzdra - interakce kovů s keramickými materiály při výpalových teplotách

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Zpracujte teoretickou rešerši na téma realizace vývodů a konstrukce keramických pouzder elektronických součástek. V rámci experimentálních prací zkoumejte interakci kovů s keramickými materiály při vypalovacích (sintrovacích) teplotách za účelem vytvoření vodivé cesty uvnitř keramické struktury. Zkoumejte vlastnosti a kompatibilitu kovů s použitými keramickými materiály z hlediska teplotní roztažnosti.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 6.2.2017

Termín odevzdání: 8.6.2017

Vedoucí práce: Ing. Michal Řezníček, Ph.D.

Konzultant:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce popisuje technickou keramiku jako moderní materiál pro široké spektrum inženýrských aplikací, přičemž se zaměřuje na korundovou keramiku. Zabývá se keramickými pouzdry, technologickými postupy při jejich výrobě a řešením průchodek pro elektrický signál. Součástí práce je výběr potenciálně vhodných materiálů pro vytvoření vodivé cesty uvnitř keramické struktury a jejich experimentální ověření.

KLÍČOVÁ SLOVA

Keramická pouzdra, korundová keramika, hermetičnost, průchodka, vodivá cesta, drátek

ABSTRACT

This bachelors thesis describes technical ceramic as a modern material for a wide range of engineering applications, focusing on alumina ceramics. It deals with ceramic housing, technological processes in their manufacture and solutions for electrical feedthrough. Part of the thesis is the selection of potentially suitable materials for the creation of a conductive path within the ceramic structure and their experimental verification.

KEYWORDS

Ceramic package, alumina, hermetic, feedthrough, conductive path, wire

SMEJKAL, J. *Keramická pouzdra – interakce kovů s keramickými materiály při výpalových teplotách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav mikroelektroniky, 2017. 55 s. Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Michal Řezníček, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Keramická pouzdra – interakce kovů s keramickými materiály při výpalových teplotách jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Michalu Řezníčkovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

Zároveň bych chtěl na tomto místě poděkovat všem ostatním zúčastněným osobám, s jejichž pomocí, radami a ochotou byl realizován experiment.

OBSAH

Úvod	6
1 Obecné vlastnosti keramiky	7
1.1 Mechanické vlastnosti.....	8
1.2 Fyzikální vlastnosti	11
1.3 Zpracování technické keramiky	12
1.3.1 Výroba technické keramiky	12
2 Pouzdra pro elektronické součástky	15
2.1 Hermetická pouzdra	15
2.2 Materiály pro výrobu pouzder	16
2.2.1 Plastová pouzdra	16
2.2.2 Kovová pouzdra	17
2.2.3 Keramická pouzdra	18
2.3 Konstrukce keramických pouzder	19
2.3.1 Technologie lisování keramiky	19
2.3.2 Technologie laminování keramiky	20
3 Materiály	22
3.1 Korundová keramika.....	22
3.2 Kovy.....	24
3.2.1 Kanthal D	24
3.2.2 Nikrothal 80	25
3.2.3 Titan	25
3.2.4 Nerezová ocel AISI316.....	25
3.2.5 Ni200	26
3.2.6 Wolfram	27
3.2.7 Molybden	28

4 Experiment	30
4.1 Vybavení	30
4.1.1 Ruční lis	30
4.1.2 Váha	32
4.1.3 Vypalovací pec	32
4.1.4 Mikroskop	33
4.2 Návrh experimentu	33
4.3 Úprava experimentu	36
4.3.1 Lisování	36
4.3.2 Výpal	37
4.4 Vyhodnocení experimentu	39
4.4.1 Kanthal D	40
4.4.2 Nikrothal 80	42
4.4.3 Titan	43
4.4.4 Nerezová ocel AISI316	44
4.4.5 Ni200	45
4.4.6 Wolfram	46
4.4.7 Srovnání délkových roztažností materiálů a důsledků	48
Závěr	49
Zdroje	50
Seznam obrázků	53
Seznam tabulek	55
Seznam rovnic	55

ÚVOD

Historie a vývoj keramiky je bez mála stejně tak dlouhý jako vývoj člověka. Začalo to hliněnými nádobami sušenými na slunci, v době kamenné došlo o prvnímu výpalu v peci. Dnes se jedná o neskutečně široký záběr oborů, ve kterých je ten či onen druh keramiky používán a získal nezastupitelnou funkci. Jde o balistickou ochranu, žáruvzdorný materiál, stavební prvky nebo materiál pro výrobu elektronických součástek a další.

Tato práce si klade za cíl shromáždit informace o keramických pouzdrech a pouzdech pro elektronické součástky obecně. Zaměřuje se na vlastnosti keramických materiálů a schopnost tvořit hermetické pouzdro. Popisuje technologické postupy, jakými keramická pouzdra vznikají a jak jsou v nich řešeny průchody vodivých cest.

V praktické části autor práce vybírá vhodné vodivé materiál za účelem vytvoření vysokoteplotně vypalované keramické struktury v normální (kyslíkaté) atmosféře s vodivou cestou uvnitř struktury, která by mohla být za patřičných úprav použita jako průchodka v keramickém pouzdru. Materiály jsou posuzovány jednak z pohledu technologické vhodnosti a jednak i z pohledu dostupnosti materiálu (vhodný vstupní “tvar” materiálu a cenová dostupnost). Vybrané materiály následně podrobuje navrženému experimentu a hodnotí výsledky.

1 OBECNÉ VLASTNOSTI KERAMIKY

Označením keramika je v dnešní době nazývána škála materiálů, které se liší svými vlastnostmi, složením i strukturou. Jde o anorganický nekovový materiál převážně krystalické struktury. Pod pojmem keramika je tedy možné si představit tradiční (klasickou) a technickou keramiku. Tradiční keramické hmoty jsou přírodního původu. Jedná se například o cihlářské hlíny, jíly a kaolíny - tedy materiály na bázi křemíku. Z mikroskopického pohledu se jedná o heterogenní materiály: velikosti zrn nejsou stejné, složení i vlastnosti mohou být různé. Tradiční keramika se proto využívá zejména ve stavebnictví a dále elektrotechnice pro své izolační schopnosti (tepelné a elektrické izolátory).



obr. 1.1: Ukázka klasické keramiky [1]

Původ technické keramiky je převážně umělý a materiál je synteticky skládán tak, aby výsledná směs získala co nejlepší mechanické, elektrické, teplotní a další vlastnosti. Oproti tradiční keramice dosahuje technická keramika také izotropních vlastností v celém objemu, což ji činí velice oblíbenou. Technická keramika je označována také jako inženýrská či průmyslová a získala pro své vlastnosti nálepku téměř univerzálního materiálu v mnoha odvětvích průmyslu. Kromě elektroniky našla využití například v automobilovém průmyslu, zdravotnických technologiích, mechanickém inženýrství a dalších. Nezpochybnitelnou funkcí technických materiálů je využití “high-tech” keramiky v armádním vybavení.

Technickou keramiku lze dle složení dělit na [1]:

- **oxidovou** - materiál je tvořen oxidy kovů, mezi nejznámější zástupce patří Al_2O_3 (korundová keramika) a ZrO_2 ,

- **neoxidovou** - většinou jde o nekyslíkaté sloučeniny (kyslík ale nemusí být ve formě oxidu), tedy karbidy, nitridy a boridy různých kovů, například SiC, Si₃C₄, B₄C a BN,
- **směsnou** - keramika je tvořena směsí oxidových a neoxidových materiálů, tvořena většinou za účelem získání co nejtvrdšího materiálu (výroba nástrojů pro soustružení a frézování).



obr. 1.2: Ukázka technické keramiky [1]

Podíváme-li se na složení keramického materiálu podrobněji, zjistíme, že je tvořen zpravidla třemi fázemi: krystalickou, sklovitou (amorfní) a plynnou. Každá z fází pak ovlivňuje výsledné vlastnosti produktu. Mechanické vlastnosti jsou definovány plynnou fází, tedy pórovitostí materiálu. Fyzikální vlastnosti určuje krystalická fáze a sklovitá fáze ovlivňuje teplotu výpalu a technologický proces [1].

Často vyzdvihovanou vlastností keramiky je její stálost a odolnost vůči vnějším environmentálním či chemickým vlivům a možnost tak dosáhnout velmi trvanlivých aplikací (na povrchu vzniká ochranná vrstvička). Spolu s tím dosahuje výborné tvrdosti a odolává otěru. Keramika se vyznačuje také velkou tepelnou vodivostí podobnou kovům a odolností vůči vysokým teplotám. Má vysoký elektrický odpor (hodí se k vytváření elektronických struktur) a obecně se vyznačuje výbornou pevností v tlaku [2].

1.1 Mechanické vlastnosti

Pevnost

Jak bylo naznačeno v předchozím odstavci, technická keramika dosahuje výborné pevnosti v tlaku. Oproti tomu v tahu a ohybu je pevnost výrazně horší (zlomek pevnosti v tlaku) a právě poškození způsobená namáháním v tahu a ohybu jsou nejčastější. Potenciální riziko také představují vnitřní rohy, tedy místa, kde na sebe navazující hrany svírají úhel vyšší než 180°. V takových místech se hromadí vnitřní napětí a při

vnějším namáhání zde může dojít ke vzniku defektu. Je-li překonána mez pevnosti keramiky, dochází ke zlomu, a to bez plastických deformací v okolí. Stejně tak, bude-li upuštěno od namáhání keramiky před překonáním meze pevnosti, vrátí se materiál do původního stavu bez deformací.

Je důležité poznamenat, že nezanedbatelný vliv na pevnost technické keramiky má kvalita materiálu, dodržení procesů ve výrobě a povrchové trhliny a vady ve výrobku (způsobené například vnějším prostředím v průběhu času). Keramika totiž má velice malou lomovou houževnatost (tj. schopnost bránit šíření trhliny či vady), což způsobuje za předpokladu vnitřního napětí velkou náchylnost na rozšiřování trhlin až do úplného zlomení. Keramické materiály lze tedy všeobecně popsat jako křehké [2].

Odolnost vůči teplotním rázům

Keramické materiály jsou všeobecně náchylné vůči náhlým změnám teploty, respektive rozdílnému prodloužení vlivem nerovnoměrného prohřívání ve všech místech objemu. Záleží i na geometrii namáhaného výrobku. Důsledkem je vznik trhlin a zlomení výrobku. Teplotní rázy naštěstí představují pouze technologické omezení při práci s keramikou. Nejde o natolik omezující vlastnost, aby zabránila používání technické keramiky [2].

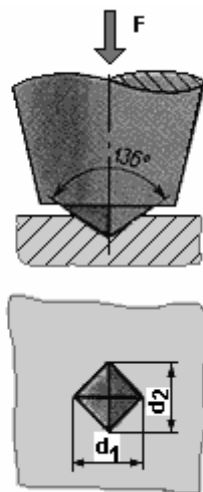
Tvrдост

Tvrдост je definována jako odpor proti vnikání cizího tělesa a jde tak o ryze mechanickou vlastnost. V případě keramiky je nepřímou úměrou ovlivňována velikostí podílu plynné fáze materiálu. Tedy čím je materiál více pórovitý, tím menší je jeho tvrдост.

Pro určení tvrдостi keramiky se užívá zejména těchto tří metod [3]:

- Tvrдост dle Vickerse (obr. 1.3) - do materiálu je silou 10 až 1000 N vtlačován pravidelný čtyřboký jehlan s definovaným vrcholovým úhlem. Tvrдост se posléze vypočte z hodnoty použité síly F a míry vtisku (délky úhlopříček):

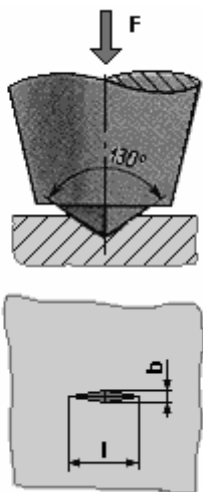
$$HV = 0,189 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (1.1)$$



obr. 1.3: Schéma měření tvrdosti dle Vickerse [3]

- Tvrdost dle Knoop (obr. 1.4) - test probíhá podobně jako předchozí, rozdílem je tvar hrotu. Vtlačovaný jehlan není pravidelný, má rozdílnou délku úhlopříček (poměr 7:1) a vrcholový úhel je tupější. Vtisknutý tvar tedy není čtverec, nýbrž kosočtverec. Metoda se využívá pro zjištění tvrdosti velmi křehkých materiálů, nevýhodou je vyšší míra opotřebení hrotu.

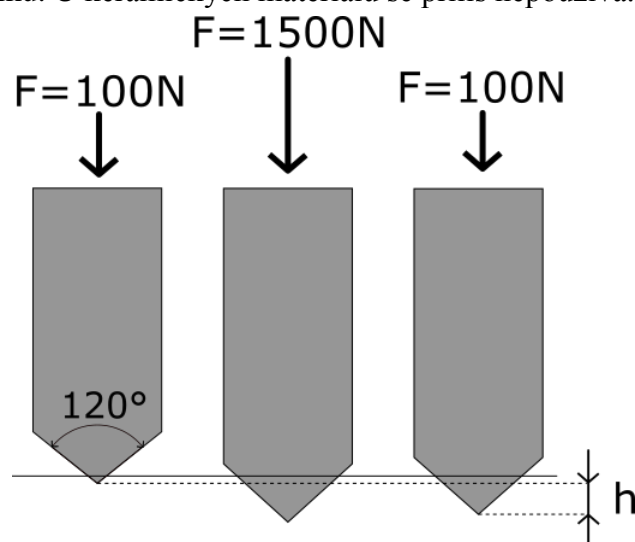
$$HK = 1,4509 \cdot \frac{F}{l^2} \quad (1.2)$$



obr. 1.4: Schéma měření tvrdosti dle Knoopu [3]

- Tvrdost dle Rockwella (obr. 1.5) - oproti dvěma výše popsaným testům je vyhodnocována hloubka vniku hrotu (kulička, kužel). Hrot je předběžně zatížen malou silou pro vyloučení povrchových nerovností (je odečtena první poloha hrotu). Následně dojde k zatížení testovací silou a zmenšení síly zpět na

předběžnou hodnotu. Znovu je odečtena poloha hrotu a z rozdílu poloh zjištěna hloubka vniku. U keramických materiálů se příliš nepoužívá.



obr. 1.5: Schéma měření tvrdosti dle Rockwella

1.2 Fyzikální vlastnosti

Pórovitost

Otázka míry pórovitosti materiálu byla již řešena v souvislosti s tvrdostí, nicméně se na základě této hodnoty určuje i to, zda je materiál vhodný pro vakuotěsné aplikace. Míru pórovitosti určuje následující vztah [1]:

$$p = \frac{\rho - \rho_v}{\rho} \cdot 100 (\%), \quad (1.3)$$

kde:

- ρ je teoretická hustota na základě strukturních parametrů a atomových hmotností,
- ρ_v je hustota reálného výrobku z pórovité keramiky.

Pro technickou keramiku je požadována co nejnižší hodnota, aby byl materiál co nejtvrdší.

Tepelná vodivost

Tepelné vlastnosti keramiky jsou všeobecně horší než u kovů, nicméně oproti většině organických materiálů jsou významně lepší (až 100×). Existují ale i keramické materiály dosahující podobných hodnot ve srovnání s kovy. Na tepelnou vodivost má vliv struktura materiálu jako celek, jednak je to podíl amorfní fáze (čím větší podíl, tím lepší vodivost) a jednak míra pórovitosti materiálu. Vodivost (spolu s tím i maximální pracovní teplotu) je možné ovlivnit i přidáním krystalické fáze jiného materiálu

s rozdílnou tepelnou vodivostí.

Teplotní roztažnost

Jde o obecně známý jev, kdy tuhá látka zvětšuje vlivem narůstající teploty svůj objem. Uvnitř struktury materiálu se zvětšují vzdálenosti mezi jednotlivými atomy protože do sebe naráží jednotlivé stavební části, zvyšují se amplitudy tepelných kmitů a látka se tak rozpíná [4].

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot \frac{1}{\Delta T} (-) \quad (1.4)$$

Hodnoty se často udávají v jednotce $\text{ppm} \cdot \text{K}^{-1}$ (parts per milion), která říká, o kolik miliontin se poměrně změní rozměr výrobku s jednotkovou změnou teploty. Technické keramiky jsou typické hodnotami v jednotkách až nižších desítkách ppm, kupříkladu Al_2O_3 dle použitých příměsí dosahuje hodnot okolo $7 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$.

1.3 Zpracování technické keramiky

Technická keramika je dodávána na trh ve dvou formách. Jednak již jako vypálená struktura (například substrát pro hybridní integrovaný obvod) a jednak v nevypáleném stavu většinou ve formě prášku či v plastickém stavu na fólii. Tyto produkty se označují jako “green tape” či “green body”.

Speciálním druhem nevypálené keramiky jsou LTCC a HTCC (Low/High Temperature Cofired Ceramics – keramika vypalovaná při nízkých/vysokých teplotách spolu s dalšími strukturami). Jde o materiály, které jsou dodávány v plastickém stavu na plastové fólii, přičemž plastičnost materiálů způsobují obsažená organická pojiva a tmely (obsah do 15 %). Oproti již vypálené keramice je usnadněno jejich mechanické zpracování (např. děrování a dělení) a s výhodou se tak využívají pro výrobu pouzder. Specifikem i nevýhodou těchto progresivních materiálů je smršťování takové keramiky v průběhu výpalu, jež se pohybuje až do 25 % z původních rozměrů, přičemž hodnota smrštění může být různá v osách x, y, z. Tuto vlastnost je třeba zohlednit v procesu návrhu aplikací s LTCC/HTCC substráty [5].

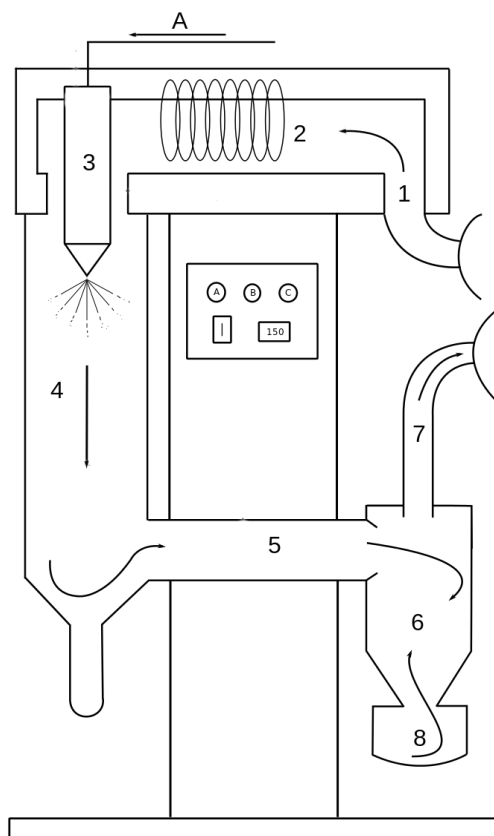
1.3.1 Výroba technické keramiky

Jelikož se tato práce v experimentální části zaměřuje na zkoumání vlastností korundové keramiky Al_2O_3 , následující řádky popisují pouze proces výroby tohoto materiálu.

Teoretický postup, jak velmi nenáročně získat oxid hlinitý, byl popsán již v roce 1888 Australanem K. J. Bayerem a spočívá ve zpracování běžně dostupné horniny bauxit, která je mimo jiné tvořena z větší části dihydrátem oxidu hlinitého $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Bauxit je smíchán s roztokem hydroxidu sodného NaOH a rozdrcen na jemný

roztok. Z roztoku se vysráží hydroxid hlinitý $\text{Al}(\text{OH})_3$, jež je odebrán a zahříván na teplotu cca 1200 °C (hydroxid je žhán). Při této teplotě se hydroxid přemění na oxid Al_2O_3 a odpaří se vodní pára. Takto získaný surový materiál postupuje dalšímu zpracování [5].

Následuje nadrcení pevného oxidu na prášek o velikosti částic od 0,1 do 10 μm . Tento prášek se ale pro své nedostatečně definovatelné vlastnosti nepoužívá. Jednak částice nejsou dostatečně homogenní (viz uvedený rozptyl v rozpětí dvou řádů vs. komerčně dostupné keramické prášky s malým rozpětím velikosti) a jednak jsou kladeny vysoké nároky tvar částic (granulí) v práscích. Hrubý prášek je proto smíchán s vodou, zkapalňovačem (liquefier) a většími zrny, které při míchání zajistí rozmělnění různě velkých částic Al_2O_3 do homogenní kaše. Zrna jsou následně odstraněna prostou filtrací. Do kaše jsou dále přidány pojiva (binder), lisovací činidla (pressing agent) a odpěňovače (defoamer). Takto připravená směs je v případě “green tape”, tedy plastické nevypálené keramiky, nanášena na plastovou pásku a zasušena. V případě, že je konečným produktem prášek (green body), je směs sušena za definovaných podmínek (typ trysky, teplota sušícího plynu a rychlost jeho proudění) ve sprejových sušičkách. [6].



obr. 1.6: Schéma sprejové sušičky [7]

Princip sprejových sušiček je jednoduchý a znázorňuje jej obr. 1.6. Tekutá keramická směs (A) je přiváděna do trysky (3), která ji rozprašuje v sušící komoře (4).

Do komory je vháněn ohříváný vzduch jakožto sušicí médium (1, 2). Sušený prášek je proudem plynu odváděn přes spojku (5) do cyklóny (6), pod níž je umístěna sběrná nádoba (8), ve které se prášek hromadí. Z cyklóny je pak plyn odsáván vně sušičku (7) [7].

2 POUZDRA PRO ELEKTRONICKÉ SOUČÁSTKY

Samotný holý polovodičový čip připojený do elektronického obvodu má tu nevýhodu, že je nestálý vůči okolnímu prostředí (zejména vůči vlhkosti, vlivem které křemík oxiduje a čip tak degraduje), poměrně obtížně se připojuje do tohoto obvodu, je náchylný na poškození a další. Těmto negativním jevům je bráněno zapouzdřením čipu a případně dalších prvků. Pouzdření není ale pouze záležitostí posledních let, rozvíjí se od počátku současně s elektrotechnikou a elektronikou a podobně jako v jiných oblastech jsou jen upravovány požadavky.

Na pouzdra elektronických součástek jsou v dnešní době kladeny tyto obecné požadavky:

- elektrické propojení a izolace mezi prvky obvodu,
- zajištění odvodu ztrátového tepla (správný teplotní management),
- odolnost proti poškození mechanickými vlivy,
- odolnost proti poškození chemickými a klimatickými vlivy,
- splnění požadavků na zpracovatelnost, kvalitu a cenu.

Materiálů, které výše vyjmenované požadavky naplňují, není mnoho. Mezi tři základní směry definované používaným materiálem patří pouzdření do plastových, kovových a keramických pouzder.

2.1 Hermetická pouzdra

Know-how výroby předchůdce hermetického pouzdra a tedy popis metody jeho těsnění byl popsán již v roce 1930, kdy byl vynalezen způsob jak utěsnit spoje mezi kovy pomocí speciálních skel. Od té doby bylo objeveno a zlepšeno spousta dalších metod, mezi které patří i těsnění keramických materiálů a těsnění i samotnou keramikou. Vhodné těsnění spojů ale není jediným technickým požadavkem, stejně důležitý je i výběr materiálu pouzdra. Jde zejména o otázku schopnosti neabsorbovat a svým objemem nepropouštět látky z okolního prostředí. Z tohoto pohledu jsou vhodnými materiály kovy, různé keramiky a sklo. Oproti tomu organické materiály jsou jednoznačně nevyhovující. [8]

Účelem hermetických pouzder je tedy dosáhnout účinné ochrany před vnějším prostředím a dalšími, pro elektronickou součástku, negativními jevy (například koroze, vlhkost, vnější elektromagnetické záření). Zároveň ale hermetické pouzdro musí zajistit správnou funkci součástky díky umožnění průchodu elektrických a optických signálů.

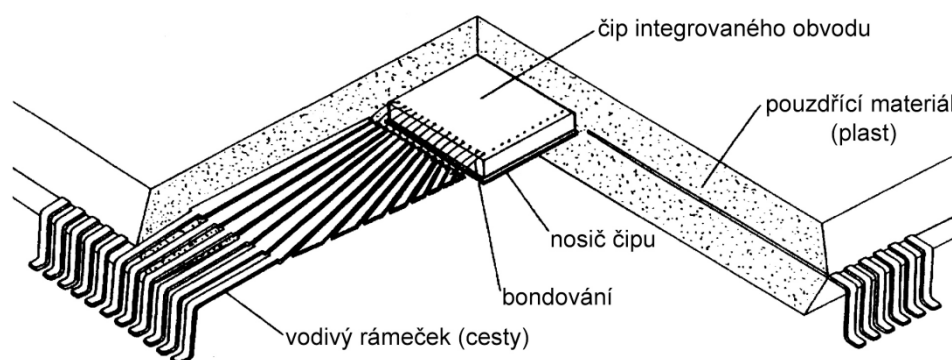
Kritérium a konkrétní požadavky byly poprvé popsány v americké normě MIL-

STD-883 v druhé polovině šedesátých let 20. století [9]. Byly stanoveny testy odolnosti pouzdra proti vniku vlhkosti a kapalin, též odolnost vůči korozi způsobené prostředím, požadavky na plynnou výplň pouzdra (vlhkost maximálně 5000 ppm a zároveň, aby nenastal rosný bod plynu při teplotě min. $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$) anebo na těsnění. Ač se hermetická pouzdra nazývají hermetickými, jejich nepropustnost ale není absolutní. To není i za dnešních podmínek reálné. Ve výsledku hermetická pouzdra nějaké minimální množství látek za daný časový úsek mohou propustit. To definuje výše zmíněná norma jako množství uniklého hélia z natlakovaného pouzdra, přičemž je přihlíženo k objemu pouzdra.

2.2 Materiály pro výrobu pouzder

2.2.1 Plastová pouzdra

Pouzdra tvořená z plastické hmoty mají oproti kovovým a keramickým pouzdrům obrovskou výhodu v ceně finálního výrobku, která dle konkrétního typu pouzdra poloviční až desetinová. Zejména tento fakt zapříčiňuje využití plastových pouzder v naprosté většině běžných spotřebních aplikací napříč odvětvími průmyslu. Nevýhodou je nasákavost materiálu (pouzdra nejsou hermetická) a horší elektrické vlastnosti oproti kovovým a keramickým pouzdrům. Schematický pohled na plastové pouzdro nabízí obr. 2.1.



obr. 2.1: Řez strukturou plastového pouzdra [10]

Základem plastových pouzder je nosič (kov, keramika) s vodivými cestami, na který je připevněn čip a vodivě propojen s nosičem. Nejvyužívanější technologie zapouzdření do plastu je lisostřík (molded plastic technology), tedy umístění nosiče do formy pouzdra a vyplnění (vstříknutí) pouzdricí hmotou pod tlakem. Nosič je v tomto případě tvořen kovovým rámem z mědi, slitiny mědi nebo slitiny Alloy-42 (42 % niklu, zbytek železo, též nazýváno jako niklová ocel) s povrchovou úpravou postříbřením či pozlacením (možnost bondování a uchycení čipu). V případě nosiče je důležitou vlastností, aby se jeho teplotní roztažnost (TCE) podobala teplotní roztažnosti materiálu

čipu (často křemík). Jako pouzdrící plast je nejčastěji používána epoxidová pryskyřice a v menší míře poté polyesterová a silikonová pryskyřice. Polyesterová pryskyřice je levnější oproti epoxidové, nicméně má horší teplotní vodivost a nízkou adhezi ke kovům. Silikonové pryskyřice jsou dražší než epoxidové a aplikují se ve formě gelu. I přestože mají podobné vlastnosti epoxidovým, využívají se méně. [10] [11].

tab. 2.1: Porovnání některých vlastností pryskyřic [10]

	Epoxidová pryskyřice	Polyesterová pryskyřice	Silikonová pryskyřice
relativní permitivita (60 Hz) [-]	3,9	4,7	2,7
relativní permitivita (1 MHz) [-]	3,2	-	2,7
ztrátový činitel (60 Hz) [%]	0,04	0,017	0,001
ztrátový činitel (1 MHz) [%]	0,03	-	0,001
rezistivita [$\Omega \cdot m$]	10^{17}	10^{16}	10^{17}
TCE [$ppm \cdot K^{-1}$]	55	75	40
lineární smršťivost při tvrzení [%]	0,3	3,0	0,4

Jiné způsoby pouzdření plastickou hmotou jsou již využívány méně. Mezi další zástupce patří fluidizace (opakované nahřívání nosiče a ponořování do fluidizovaného termosetového prášku, který ulpívá na nosiči), máčení, zalévání a zakapávání.

2.2.2 Kovová pouzdra

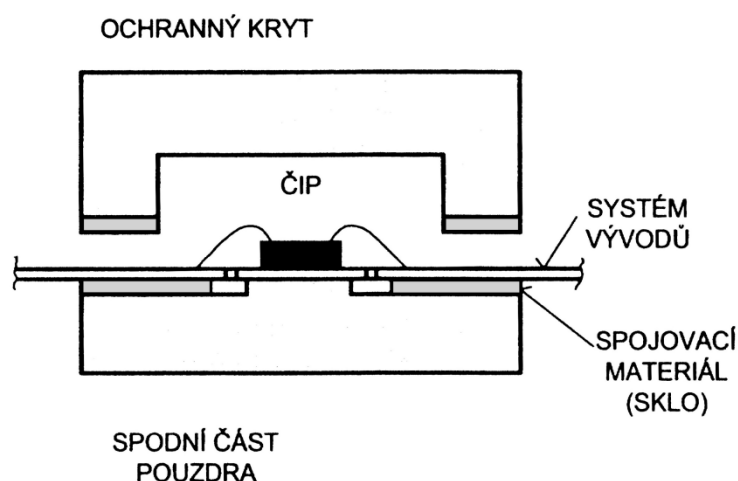
Kovová pouzdra jsou hermetická, velmi dobře chrání obvod, odstiňují elektromagnetické záření. S těmito vlastnostmi jde ruku v ruce jejich vyšší cena, využívají se proto v oblastech s požadavkem na vysokou spolehlivost (např. armádní, letecké a kosmické aplikace) či výkonové aplikace, kde pouzdro odvádí ztrátové teplo [12]. Nejběžnější materiál, ze kterého jsou kovová pouzdra vyrobena, je Kovar. To je obchodní název pro slitinu železa, niklu a kobaltu (Fe 52 %, Ni 29 %, Co 18 %).

Typické pouzdro se pak skládá ze základny s vývody nesoucí čip a víčka, které je potřeba velmi dobře spojit (například pájením nebo svařením) - výběr technologie záleží na pracovní teplotě obvodu. Vývody z pouzdra jsou těsněny borokřemičitým sklem, které při zahřátí k teplotě tavení skla (cca 500 °C) rozpustí do svého objemu oxidy z povrchu materiálu pouzdra. Vznikne tak vrstva (v anglické literatuře označovaná jako “glass to metal seal”) mezi materiálem pouzdra a těsnícím borokřemičitým sklem, jež zajišťuje správnou adhezi a má s pouzdrem podobný

koeficient tepelné roztažnosti TCE. [10].

2.2.3 Keramická pouzdra

Technická keramika používaná k výrobě pouzder nabízí podobně jako v případě kovových možnost vytvořit hermetické pouzdro. Keramika má ale výborné elektrické vlastnosti, které ji zvyhodňují před ostatními materiály například ve vysokofrekvenčních aplikacích. V dalších oblastech mají keramická pouzdra podobné vlastnosti jako kovová a využívají se proto ve speciálních aplikacích. Výrazně tak převyšují svými tepelnými a mechanickými vlastnostmi pouzdra plastová. S tím souvisí i cena keramického pouzdra, která se pohybuje zhruba na stejné úrovni jako u kovového pouzdra. Nevýhodou keramických pouzder je jejich křehkost a náchylnost k tvorbě mikrotrhlin při mechanickém zatížení a také velice omezená možnost opravy již hotového pouzdra [11].



obr. 2.2: Schéma struktury keramického pouzdra (lisované) [11]

Keramické pouzdro se skládá ze tří částí: nosiče, rámečku a víčka (některá literatura uvádí pouze dvě, protože spojuje nosný substrát a rámeček dohromady). Stejně jako u kovových pouzder je základem **nosič** vodivých cest a polovodičového čipu. Následuje **rámeček**, který svou výškou určuje velikost vnitřního prostoru pouzdra, kde je umístěn a kontaktován čip. Rámeček nemusí být samostatný a může tvořit jednu nedílnou část s **víčkem**. Alternativou pro keramický rámeček a víčko je využití kovového víčka, které zachová hermetičnost pouzdra.

Spojem mezi nosičem a rámečkem jsou vyvedeny kontakty. Podobně jako u plastových pouzder se může jednat o rám z mědi a jejích slitin, případně slitiny Alloy-42. Druhou možností je vyvedení vodivé cesty tlustovrstvou technologií a vytvoření kontaktu (např. ploška na boční straně pouzdra). V obou případech je použita pro spojení nosiče a rámečku skelná nevodivá pájka (často borokřemičité sklo). Pakliže jsou rámeček a víčko pouzdra samostatné, spojení může proběhnout jednak stejně jako

u předchozího spoje skelnou pájkou a jednak po nanesení vodivých ploch na spoj i adekvátní vodivou pájkou [10].

Nejčastějším materiálem pro výrobu keramických pouzder je korundová keramika (Al_2O_3). Tento materiál má výbornou tepelnou vodivost (ve srovnání s jinými oxidovými keramikami až 20×), ale také vyšší permitivitu (oproti jiným keramikám) a součinitel teplotní roztažnosti TCE. Korundová keramika tedy není ve srovnání s jinými technickými keramikami natolik vhodná pro vysokofrekvenční aplikace, nicméně jde spíše o druhořadý faktor, který nemusí být v konkrétní aplikaci překážkou. Problém může způsobit i pnutí mezi křemíkovým čipem a nosnou keramikou vlivem téměř dvojnásobné teplotní roztažnosti korundové keramiky (lze částečně eliminovat použitím pájky/lepidla s vhodným TCE). Srovnání vybraných vlastností nabízí Tab. 2.2:

tab. 2.2: Srovnání vybraných vlastností materiálů používaných v keramických pouzdrech [2][10]

	korundová keramika	Křemík	Alloy42 (Ni-Fe)	borokřemičité sklo
relativní permitivita (1 MHz) [-]	9,0	11,7	-	3,7
ztrátový činitel [%]	0,0002	0,01	-	2,6
TCE [ppm·K ⁻¹]	6,0-7,7	2,6	8,0	3,2
objemová hustota [g·cm ⁻³]	3,9	2,4	8,2	2,1

2.3 Konstrukce keramických pouzder

Při výrobě keramických pouzder se prosazují dva základní technologické postupy. Jednak technologie lisované keramiky (pressed ceramic) a jednak technologie laminování keramiky (laminated ceramic), přičemž každý postup má svá specifika.

2.3.1 Technologie lisování keramiky

Postup spočívá v lisování keramického prášku do příslušných tvarů a vytvoření jednotlivých částí (základna, rámeček, víčko), které jsou samostatně vypáleny při sintrovací teplotě daného materiálu. Na tyto samostatné části jsou nanášeny vodivé vrstvy (např. formou tlustovrstvých past a kovové vývody mohou být osazeny pouze na okraji nebo vůbec - bezvývodové pouzdro), případně je použit systém kovových vývodů (Alloy-42, Kovar, podobně jako u plastových pouzder). Zároveň je nanášeno skelné těsnění v místě průchodek (spojů) mezi základnou, vývody a keramickým rámečkem. Při následném výpalu (při nižších teplotách pouze okolo 400 °C) je spojena základna s rámečkem dohromady a skelné těsnění (glass-to-ceramic/metal) difunduje na

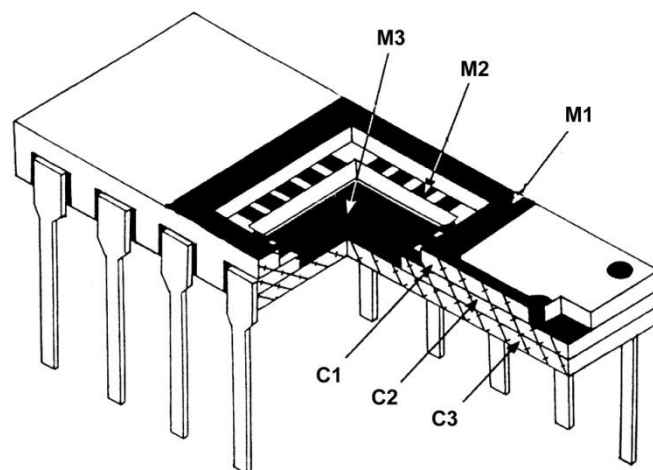
rozmezí s keramikou/kovovými vývody, čímž utvoří pevné a hermetické spojení. Do takto připraveného polotovaru je umístěn polovodičový čip (například pomocí pájky/lepidla a bondování nebo flip-chip) a pouzdro je uzavřeno (skelná či jiná pájka). Schéma pouzdra vyráběného touto metodou je zachyceno na obr. 2.2 výše.

Tato technologie je oproti laminování keramiky méně náročná, ve výrobě zahrnuje méně kroků a je proto i levnější. Výhodou je také ve všech krocích vypalování v normální vzdušné atmosféře, není tedy potřeba udržovat speciální redukční atmosféry, aby bylo zabráněno oxidaci. Mezi pouzdra vyráběná touto metodou patří QFP (quad flat pack), DIP (dual in-line package), případně CERQUAD a CERDIP, které vychází z prvních dvou jmenovaných pouzder a jsou nabízeny jako unifikované prefabrikáty pro výrobce bez produkce vlastních pouzder [10].

2.3.2 Technologie laminování keramiky

Jde o náročnější postup a využívá se v něm plastické keramiky ve formě “green tape”, tedy HTCC/LTCC keramika (vysoko/nízko teplotně vypalovatelná keramika). Každé pouzdro je tvořeno z několika vrstev keramiky a dalších dielektrických vrstev. Proces spočívá v mechanickém opracování jednotlivých vrstev plastické keramiky (řezání, ražení otvorů a via propojů), nanesení vodivých a dielektrických vrstev a vyplnění via (vysokoteplotně odolné materiály - wolframová pasta a jiné). Následuje sesouhlasení vrstev a jejich laminace (jejich řízené spojení pod zvýšeným tlakem) výpal při sintrovacích teplotách dané keramiky v redukční atmosféře, která zabraňuje oxidaci kovových materiálů. Po výpalu je osazen polovodičový čip (viz. technologie lisované keramiky), jsou vyvedeny vodivé cesty (ať už pomocí páskových vývodů, pinů nebo kuliček na spodní straně pouzdra nebo bezvývodově na hranách pouzdra). Posledním krokem je opatření pouzdra víčkem a jeho hermetické uzavření.

Řez pouzdrem DIP vyrobeným pomocí technologie laminování je na obr. 2.3. Označení C1 až C3 označuje původní vrstvy keramiky před laminací. M1 až M3 jednotlivé nanesené vodivé vrstvy.



obr. 2.3: Řez strukturou keramického pouzdra (laminované) [10]

Technologií laminování keramiky lze dosáhnout větší hustoty propojů, minimalizovat délku vodivých cest a tedy i získat pouzdra menších velikostí. Jde o progresivní postup, nicméně je technologicky i z finančního hlediska náročnější. Mezi pouzdra vyráběná touto technologií lze řadit pouzdra typu QFP, DIP (stejně jako u techniky lisování), CLCC (ceramic leadless chip carrier), PGA (pin grid array) a BGA (ball grid array) [10].

3 MATERIÁLY

V následující kapitole jsou shrnuty uvažované a získané materiály, jsou zde popisovány jejich klíčové vlastnosti s ohledem na téma práce, tedy vytvoření vodivé cesty uvnitř keramické struktury.

3.1 Korundová keramika

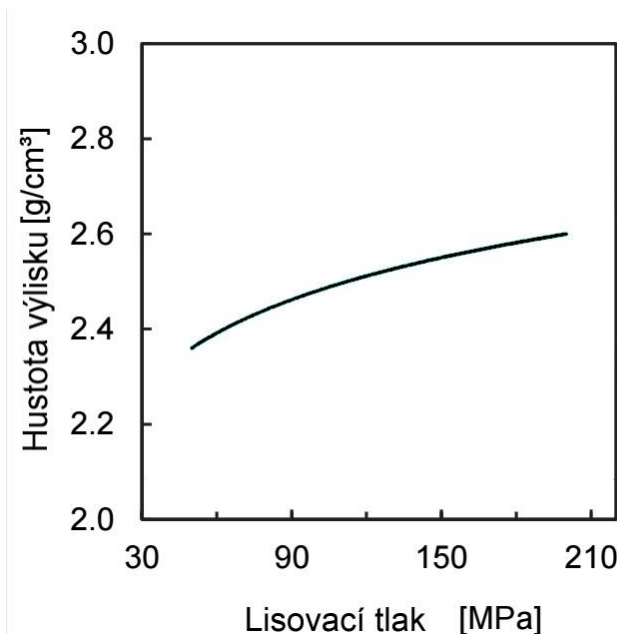
K provedení experimentu byla vybrána prášková korundová keramika GRANALOX[®] německého výrobce Nabaltec, která je dostupná ve větším množství ve školních laboratořích. Korundové keramické prášky řady Granalox obsahují organické příměsi a pojiva a jsou určeny zejména k izostatickému lisování za sucha (dry pressing, vzniká “green body”). Jiné formy zpracování jako odlévání pásy (tape casting), extruze jsou také přípustné, nicméně přednostně jsou tomu určeny jiné produktové řady. Výrobky z keramiky Granalox jsou podle výrobce charakterizovány výjimečně vysokou odolností proti běžnému opotřebení, dobrou tepelnou vodivostí a odolností proti teplotním šokům a chemickým vlivům. Díky těmto vyjmenovaným a dalším vlastnostem nachází velké množství aplikací v oblastech elektricky izolačních prvků, balistické ochrany, jako mechanické součásti různých zařízení a dalších [13].

Konkrétní dostupný keramický prášek je **Granalox NM9620F**. Je tvořen z 96 % z korundového (Al_2O_3) prášku s přesně definovaným rozsahem velikostí granulí (částic) a organickými příměsemi, jejichž funkce již byla popsána v kapitole věnující se výrobě technické keramiky. Písmeno “F” v názvu keramického prášku se vztahuje k velikosti částic. Označuje přibližně dvakrát jemnější prášek oproti normálnímu výrobku (z anglického fine - jemný). Tento materiál se vypaluje při teplotě okolo 1600 °C po dobu 60 minut a typická rychlost změny teploty se pohybuje mezi 2 a 5 °C za minutu - to určuje délku výpalu na nižší desítky hodin. Výpalem dochází ke zmenšení až o 14 % v každé ose [13]. Podrobně vlastnosti zachycuje Tab. 3.1:

tab. 3.1: Vlastnosti používané keramiky Granalox NM9620F [13]

Chemické vlastnosti	
Podíl Al_2O_3	96 %
Podíl NaO	0,1 %
Mechanické vlastnosti	
Střední velikost částic/granulí	80 - 120 μm
Objemová hustota prášku	1,2 - 1,3 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Obsah vlhkosti	0,2 - 0,5 %
Zpracování	
Doporučená teplota výpalu	1620 $^{\circ}\text{C}$
Trvání výpalu (teplota v intervalu slinování)	60 min.
Interval slinování	1580 - 1700 $^{\circ}\text{C}$
TCE (20 - 1600 $^{\circ}\text{C}$)	7,5 $\text{ppm}\cdot\text{K}^{-1}$
Lineární smrštění	13 - 14 %
Objemová hustota výrobku	3,70 - 3,80 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Technologické vlastnosti popisované ve třetí části tabulky (zpracování) jsou definovány pro doporučený lisovací tlak 100 MPa. Tlak může nabývat různých hodnot, což má vliv zejména na objemovou hustotu výrobku a na množství vzduchových pórů uvnitř výrobku. Platí, že čím větší byl použit lisovací tlak, tím vyšší je hustota a menší pórovitost. Závislost je zachycena na obr. 3.1. Vzhledem k reálným vlastnostem materiálů ale není možno tuto příměru idealizovat do stavu, ve kterém by po vyvinutí blíže nespecifikovaného dostatečného tlaku byla pórovitost zcela úplně potlačena. Proto je nutno předpokládat vzduchové póry uvnitř výlisku keramiky a tedy i možnost interakce uzavřeného plynu s dalšími materiály [13].



obr. 3.1: Závislost hustoty výlisku Al_2O_3 keramiky na použitém tlaku [13]

3.2 Kovy

Pro vytvoření vodivé cesty vedené uvnitř keramické struktury bylo v první fázi vytipováno několik materiálů, které by mohly vyhovět požadavkům na technologické zpracování keramiky - zejména vysoká vypalovací teplota. Jako vhodná forma kovu před zpracováním byl určen tenký drátek o průměru 0,1 až 0,3 mm z důvodu dosažení co nejmenších rozměrů výlisku. Dále byly tyto materiály hodnoceny z pohledu nabídky a dostupnosti výrobků z nich (parametry drátku a ekonomická dostupnost).

3.2.1 Kanthal D

Označení Kanthal je obchodním jménem pro slitiny FeCrAl , přičemž pochází ze složeniny jmen objevitele Hanse von **Kantzova** a **Hallstahammar**, tedy švédské obce, kde byl Kanthal objeven a vyvíjen. Hlavní složkou Kanthalu D je železo, chrom (20,5 - 23,5 %) a hliník (4,8 %). Dále jsou tyto hlavní složky doplněny o příměsi manganu, křemíku a uhlíku, které dohromady tvoří více jak 1,3 % z celku.

Tato slitina se díky relativně vysoké měrné rezistivitě $1,35 \mu\Omega\cdot\text{m}$ a dobré odolnosti oxidovat využívá jako odporový drát (topný element ve spotřební elektronice nebo v průmyslových pecích). Odolnost oxidovat ale není neomezená, při překročení teploty 1300°C v běžné atmosféře materiál oxiduje. Teplota 1500°C je teplotou tavení (neoxidované) slitiny. Teplotní roztažnost (TCE) materiálu se pohybuje okolo $15 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ [14]

Kanthal D je dobře dostupný materiál, využívá se i jako materiál žhavicích cívek v elektronických cigaretách. Pro účely experimentu byl získán kanthalový drátek

kruhového průřezu o průměru 0,14 mm a měrném odporu $96 \Omega \cdot \text{m}^{-1}$ (obr. 3.2).

3.2.2 Nikrothal 80

Nikrothal 80 (též NiCr a Nikl-Chrom) je eutektická slitina niklu a chromu (cca 20 %) s příměsemi křemíku, železa a manganu (v součtu méně jak 4,5 %). Součinitel teplotní roztažnosti (TCE) činí pro rozsah teplot do 1000°C $18 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$, tedy přibližně $2\times$ více než je TCE dané korundové keramiky. Stejně jako Kanthal má Nikrothal 80 relativně vysokou měrnou rezistivitu rovnající se $1,09 \mu\Omega \cdot \text{m}$ a také odolnost oxidovat je vysoká (až do 1200°C). Využívá se proto v podobných aplikacích jako Kanthal, nicméně pouze v případech s menší pracovní teplotou. Bod tavení slitiny je při 1400°C . Je odolný vůči korozi (až na výjimky) a také je dobře tažný [15].

Stejně jako Kanthal D je Nikrothal 80 dobře dostupný materiál, využívá se jako materiál žhavicích cívek v elektronických cigaretách. Pro účely experimentu byl získán nikrothalový drátek kruhového průřezu o průměru 0,12 mm a měrném odporu $98,8 \Omega \cdot \text{m}^{-1}$ (obr. 3.2).

3.2.3 Titan

Titan je devátý nejvíce zastoupený prvek na naší planetě a vyznačuje se výborným poměrem pevnosti k hustotě, dobrou korozní odolností a elektrickou a tepelnou vodivostí. Má nízký měrný odpor ($420 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$) a koeficient tepelné roztažnosti TCE je stanoven na $8,6 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$ ($0 - 100^\circ\text{C}$, dále se zvyšuje k cca $13 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$ pro $20-700^\circ\text{C}$). Výrazná odolnost podléhat oxidaci je způsobena vznikem tenké vrstvičky oxidu titaničitého (TiO_2) a přetrvává v normální atmosféře až do teploty 1200°C . Titan je také jedním z mála prvků, který hoří v čisté dusíkaté atmosféře. Má-li tedy být dosaženo teploty tavení titanu (1670°C), musí být výrazně omezen přístup kyslíku ke kovu (speciální atmosféra, vakuum,...) [16].

Pro své vlastnosti se používá v kosmickém průmyslu (ochranné štíty), zdravotnictví (nástroje, implantáty) a dalších oblastech. Pro účely experimentu byl získán titanový ($>99,5\%$) drátek kruhového průřezu o průměru 0,30 mm a měrném odporu $6,4 \Omega \cdot \text{m}^{-1}$ (obr. 3.2).

3.2.4 Nerezová ocel AISI316

Nerezové oceli jsou slitiny s hlavním podílem železa. Ocel AISI316 (dle normy DIN 1.4401) je legována 18 % chromu, 10 % niklu a 3 % molybdenem, které významně zvyšují odolnost vůči klimatickým podmínkám, oxidaci a částečně kyselin. Měrná rezistivita materiálu je $740 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ a TCE pro rozsah teplot do 900°C činí $11 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$. Teplota tavení je zhruba 1400°C , tedy o 200°C nižší než vypalovací teplota keramického prášku, viz kapitola 3.1. Dle různých materiálových listů odolává tato nerezová ocel přibližně do teplot 1050 až 1150°C , poté v normální atmosféře degraduje

[17].

Je předpokládáno, že tato nerezová ocel nemá požadované vlastnosti. I přesto byl materiál získán za účelem ověření tohoto předpokladu. Jedná se konkrétně o drátek kruhového průřezu o průměru 0,20 mm a měrném odporu $23,4 \Omega \cdot \text{m}^{-1}$ (obr. 3.2).

3.2.5 Ni200

Materiál s obchodním označením Ni200 je téměř čistý nikl, tvoří 99,5% podíl ve slitině. Kromě niklu jsou pak zastoupeny drobnými podíly mangan, křemík, železo a měď. Nikl vykazuje velmi dobrou stálost, je leštitelný, používá se jako antikorozní ochrana a mimo jiné i mincovní kov. Vlastnostmi je velmi nízká měrná rezistivita ($96 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$) a teplota tavení dosahuje 1440°C . Koeficient teplotní roztažnosti činí přibližně $13 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ [18]. Z bakalářské práce Jana Valíčka [19] vyplývá, že čistý nikl vlivem přítomnosti normální atmosféry povrchově oxiduje od cca 650°C (experimentálně stanoveno). Oxiduje pouze povrchově, nicméně při výpalu na vyšší teploty je oxidová vrstva velmi obtížně odstranitelná. Niklový drátek byl po výpalu při teplotách 630 a 850°C popisován jako dobře houževnatý a se zachovanou tuhostí.

Je otázkou, jak bude na slitinu Ni200 působit uzavření do struktury keramiky - jestli částečné omezení přístupu vzdušné atmosféry zajistí alespoň částečnou ochranu před oxidací materiálu. Zároveň je ale potřeba brát zřetel na významně vyšší sintrovací teploty, které by mělo být dosaženo pro vypálení keramického prášku, a to i v případě jejího částečného snížení například na 1400°C (tak aby teplota nepřesahovala teplotu tavení niklu. Za účelem experimentálního ověření hypotéz byl získán Ni200 drátek kruhového průřezu o průměru 0,20 mm a měrném odporu $3,075 \Omega \cdot \text{m}^{-1}$ (obr. 3.2).



obr. 3.2: Získané vzorky drátků připravené na lisování

3.2.6 Wolfram

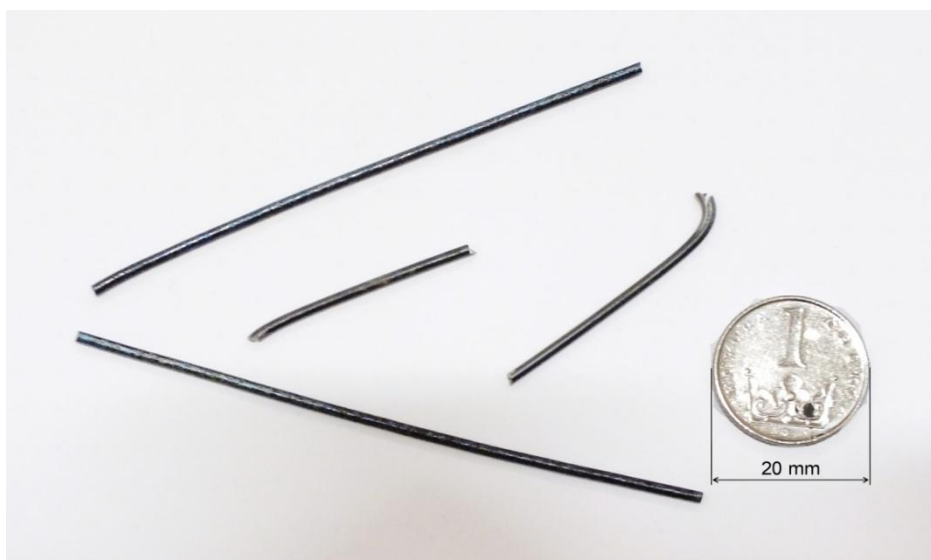
Wolfram (anglicky tungsten) je stříbřitě šedý, mimořádně těžký a obtížně tavitelný kov. Jeho teplota tání je $3422\text{ }^{\circ}\text{C}$, což je nejvyšší teplota tání mezi kovy a druhá nejvyšší mezi všemi chemickými prvky (wolfram je druhý po uhlíku). Měrný elektrický odpor wolframu je velmi malý ($55\text{ n}\Omega\cdot\text{m}$) a to i při vysokých teplotách kolem $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($557\text{ n}\Omega\cdot\text{m}$). Ze všech výše popsaných kovů a slitin má také nejmenší koeficient teplotní roztažnosti - pouze $4,2\text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$. V souvislosti s vysokou teplotou tání je velmi obtížně zpracovatelný a tomu odpovídají i ceny, za které je běžně dostupný [20].

Jeho korozní odolnost je za splnění určitých podmínek (inertní atmosféra) velice dobrá i ve vysokých teplotách a proto se využívá jako žhavicí vlákno klasických žárovek, elektroda rentgenových zářičů a nebo elektrody pro sváření. Wolfram je bez jakékoliv ochrany v normální atmosféře stálý přibližně do $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, poté dochází k oxidaci. V inertních atmosférách může být dosaženo odolnosti mnohonásobně vyšší (CO_2 a CO minimálně do $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a inertní plyny, dusík a vodík bez degradace materiálu). Příložený zdroj také deklaruje odolnost materiálu vůči Al_2O_3 keramice až do $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$, což je pro téma této práce velice příznivé. Za předpokladu dostatečného stlačení a minimalizace pórovitosti by mohlo jít o jeden z úspěšných kovů pro výrobu vodivé cesty uvnitř korundové keramiky [21].

Pro účely experimentu byly podobně jako u předchozích materiálů poptávány jednotky metrů wolframového drátku o průměru $0,1$ až $0,3\text{ mm}$. Bylo osloveno několik

výrobců a prozkoumány stránky prodejců z různých částí světa. Některé subjekty nereagovaly ani na opakovanou poptávku, v případě, že ke kontaktu došlo, byla poptávka odmítnuta jako nezajímavá (velcí výrobci), případně musela být ze strany autora práce zamítnuta pro velké fixní výrobní náklady v řádech stovek Euro. Ani v nabídkách prodejců bohužel nabyt nalezen rozumný kompromis mezi cenou a množstvím (ceny v řádech nižších jednotek tisíc za 5 až 10 m). Touto cestou tedy nebyl wolfram zajištěn.

Na doporučení vedoucího práce byly následně prozkoumány možnosti získání zbytkového wolframu na půdě fakulty. Taková možnost byla spatřena jednak v použitých wolframových lodičkách z aparatury napařování tenkých vrstev (lodičku by bylo potřeba nadělit na tenké pásky) a jednak v části zlomené wolframové tyče o průměru 1,6 mm (obr. 3.3). V obou případech se jednalo o materiál pana docenta Šandery, který posléze pro účely této práce uvolnil úlomky (několik částí o délce 4-10 cm) popsané wolframové tyče.



obr. 3.3: Získané vzorky wolframu

3.2.7 Molybden

Označení pro molybden pochází z řeckého označení pro olovo (molybdos), které lze volně přeložit jako měkký černý materiál vhodný ke psaní. V minulosti totiž došlo k záměně molybdenové a olovnaté rudy, přičemž molybdenu už toto označení zůstalo. Jde o stříbřitě šedý tvrdý ale křehký kov, který je za normálních podmínek stálý. Podobně jako wolfram má molybden vysokou teplotu tání (2620 °C) a stejně tak i korozní odolnost ve vyšších teplotách je více než podobná wolframu. Naprostá většina celosvětové produkce molybdenu se využívá v metalurgii při výrobě ocelí (legovací prvek), přičemž i malé množství přidaného molybdenu významně zlepšuje mechanickou a korozní odolnost a také tvrdost oceli [22][23].

Pro účely experimentu byly podobně jako u předchozích materiálů poptávány

jednotky metrů molybdenového drátku o průměru 0,1 až 0,3 mm. Molybden a wolfram jsou často pro svou zpracovatelskou náročnost vyráběny stejnými výrobci, jejich oslovování tedy probíhalo současně s poptáváním wolframového drátku. Jak už bylo shrnuto v odstavcích věnujících se získávání wolframu, tyto snahy nebyly úspěšné. Molybden poté nebyl zajištěn ani jiným způsobem jako v případě wolframu. Nemohl být tedy podroben experimentu.

4 EXPERIMENT

Cílem experimentu je zkoumat materiálovou a technologickou kompatibilitu při vytváření vodivé cesty uvnitř keramické struktury tvořené z korundové práškové keramiky. Experimentálnímu ověření byly podrobeny kovové materiály (Kanthal D, Nikrothal 80, titan, nerezová ocel AISI316, Ni200 a wolfram), přičemž bylo využito zařízení v laboratořích FEKT a FSI.

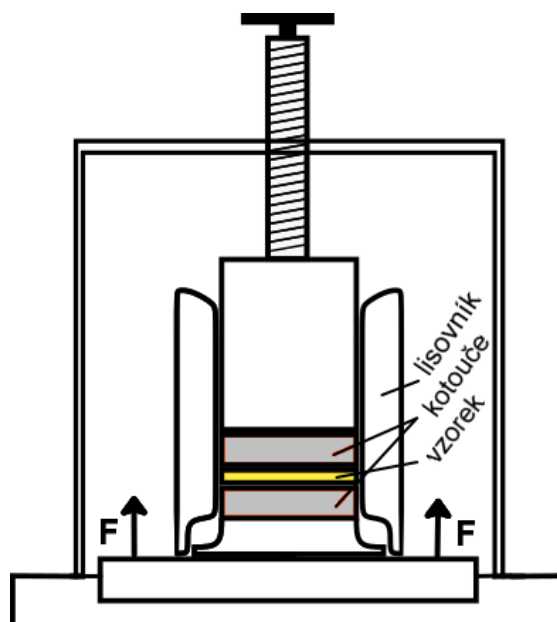
4.1 Vybavení

4.1.1 Ruční lis



obr. 4.1: Laboratorní lis BSL-2

Z důvodu nepřipravenosti lisu na půdě FEKT bylo lisování vzorků operativně zajištěno v laboratořích ústavu Materiálových věd a inženýrství FSI, kde je k dispozici laboratorní ruční hydraulický lis **BSL-2** (obr. 4.1) českého výrobce BRIO Hranice. Příslušenství jsou lisovnice o průměru 10 a 40 mm, přičemž byl vybrán jako vhodnější větší lisovnice - menší výška a možnost umístit delší úsek kovového drátku.



obr. 4.2: Schéma funkce lisu

Při lisování je nutné dbát na to, aby byl lisovník správně vystředěn a zamezilo se tak jeho poškození (“zakousnutí”) vlivem nerovnoměrného roznesení síly. Maximální pracovní síla je 25 tun (250 kN), nicméně tuto sílu lze použít pouze s ohledem na průměr lisovníku a tlak, který v něm způsobuje. Aktuální hodnota pracovní síly je zobrazována na ručičkovém manometru (10 tun = 10 MPa) a přepočtu na dosažený tlak v lisovníku slouží tab. 4.1. Překročení maximálního tlaku může mít za následek vážné poruchy lisovníku (puknutí, odstřelení šrapnelu) a tedy i vážná poranění obsluhy [24].

Přípustné tlaky stanovil výrobce v následující tabulce:

tab. 4.1: Bezpečné lisovací tlaky

Průměr lisovníku [mm]	Max. pracovní síla [tuny]	Tlak v lisovníku [MPa]
10	8	1000
12	10	1115
15	20	1150
20	25	800
32	25	310
40	25	200

Z tabulky je evidentní, že při použití lisovníku o průměru 10 mm a maximální pracovní síle lisu by byl přípustný tlak v lisovníku překročen více než třikrát ($25 \text{ tun} \cong 3125 \text{ MPa}$) a hrozilo by tak zničení lisovníku. Pro lisovník o průměru 40 mm je

maximální (v tomto případě dosažitelný) tlak 200 MPa, což je vzhledem k používanému keramickému prášku dostatečné (stačí poloviční tlak).

4.1.2 Váha

K navažování keramického prášku slouží laboratorní váha švýcarského výrobce OHAUS **Explorer Pro** (obr. 4.3), jež je umístěna ve shodné laboratoři jako používaný lis. Váha dosahuje přesnosti 0,1 mg, tato vlastnost ale nebude v experimentu využita, keramický prášek je navažován se sice menší, ale dostatečnou přesností setin gramů.



obr. 4.3: Váha OHAUS Explorer Pro

4.1.3 Vypalovací pec

K výpalu vzorků slouží **vsázková vypalovací pec ST-1700MX-I** (obr. 4.4) čínského výrobce Zhengzhou Sutong Electric Equipment Co. Pec je umístěná v laboratoři mikroelektroniky 0.64 v budově Technická 10. Rozměry vypalovacího prostoru jsou 150×150×150 mm a pro ohřev slouží celkem 6 topných těles z materiálu MoSi_2 (disilicid molybdenu, elektricky vodivý, odolný oxidaci, používá se k vytápění až do 1800 °C a teplota tání je 2030 °C [25]). Izolace je provedena z lehkého korundového vlákna (Al_2O_3), které má pro tento účel vhodné vlastnosti. Jak bylo řečeno tepelně izoluje, tedy chrání okolí a šetří energii, a zároveň zmenšuje váhu zařízení oproti jiným vhodným materiálům.



a)



b)

obr. 4.4: a,b) Vypalovací pec ST-1700MX-I

Zařízení je schopno vyvinout maximální teplotu 1700 °C (maximálně po dobu 3 hodin), dlouhodobě pak 1600 °C a může dosáhnout rychlosti ohřevu od 0,1 do 20 °C/min. Teplotní profil lze nastavit až do 30 různě dlouhých úseků, přičemž vnitřní teplota je vyhodnocována s absolutní chybou $\pm 0,5$ °C. Pec nesmí být otevírána při vnitřních teplotách nad 300 °C, jelikož hrozí poškození izolace i topných trubíc vlivem teplotního šoku! Chlazení zajišťuje dvoustupňová ventilace. Napájecí napětí je střídavé jednofázové 110 až 240 V, přičemž v laboratoři musel být kvůli vysokým odebíraným proudům (dle vlastního pozorování i 150 A) doplněn speciální jistič [26].

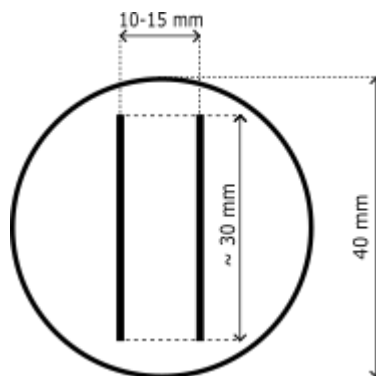
4.1.4 Mikroskop

Pro účely pozorování a optické kontroly je využit optický mikroskop umístěný v laboratoři mikroelektroniky 0.64 v budově Technická 10. K mikroskopu je možné připojit fotoaparát a pořizovat tak snímky zkoumaných vzorků. Vzhledem k poměrně malé hloubce ostrosti, které lze při větších přiblíženích dosáhnout, byly některé vzorky snímány vícekrát s různým zaostřením a následně skládány dohromady v programu CombineZM pro získání fotek s větší hloubkou ostrosti.

4.2 Návrh experimentu

Za účelem zkoumání interakce výše popsané keramiky a kovů byl navrženo vytvoření kruhových vzorků s průměrem 40 mm a výškou takovou, aby byla co nejmenší a zároveň umožňovala dostatečné krytí kovových materiálů ve struktuře a zachovávala pevnost výlisku před výpalem (přenos a manipulace mezi lisem na FSI a pecí na FEKT). V tomto vzorku jsou v polovině výšky tablety umístěny rovnoběžně

dva kovové vzorky totožného materiálu (délka 30 mm) ve vzájemné vzdálenosti přibližně 10 - 15 mm. Návrh znázorňuje schéma na obr 4.5.



obr. 4.5: Návrh rozložení lisovaných tablet

Po zjištění, že lis na FEKT nebude možno používat (plánovaná výroba lisovníku byla pro svou náročnost odložena), bylo díky panu Ing. Skácelovi zajištěno lisování v laboratořích ústavu Materiálových věd a inženýrství FSI. Možnost použití tohoto lisu na FSI byla známa již několik týdnů, nicméně vzhledem k vizi použití lisu FEKT byla brána jako záložní. První ověřovací experiment proběhl dne 27. dubna 2017.

S ohledem na známou hustotu výlisku keramiky, konzultaci s p. Skácelem a jeho předešlé zkoušky (bylo použito 14 g keramického prášku a výsledný výlisek měl výšku cca 4 až 5 mm) bylo stanoveno množství keramiky na 8 gramů s cílem vytvořit výlisek s výškou okolo 2,5 mm. Pracovní síla byla s ohledem na bezpečnost a doporučení vedoucího laboratoře stanovena na 10 tun, což je po přepočtu 80 MPa a tedy méně, než doporučuje výrobce keramického prášku.

Aby bylo dosaženo definované umístění kovových drátků v polovině výšky tablety, byl zvolen postup dvojího lisování. Ten spočíval v rozdělení keramického prášku na dvě stejně velké části (4 + 4 gramy), vylisování jedné čtyřgramové vrstvy, otevření lisovníku, umístění drátků, rovnoměrné zasypání druhou částí keramiky a opakované vylisování.

Poznatky z experimentu:

Časový prostor 45 minut, který byl pro ověření realizovatelnosti vzorků k dispozici, vystačil pouze na výrobu jednoho výlisku dle postupu výše. Poměrně dlouhou dobu zpracování způsobil jednak faktor seznámení se s vybavením a jeho obsluhou a jednak technologické problémy, které v procesu lisování vyvstaly.

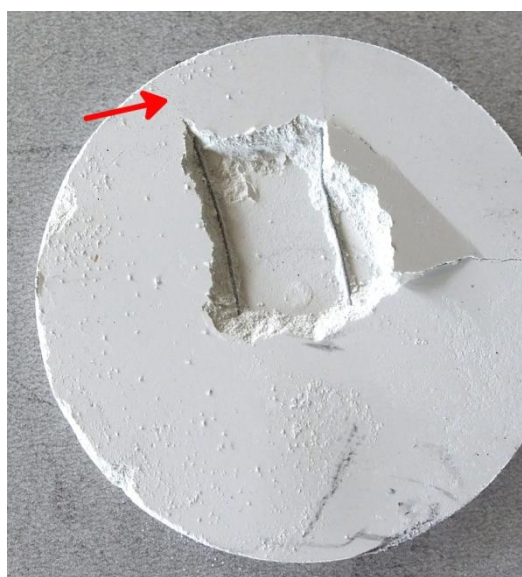
Jako problematické se ukázalo dvojí lisování, kdy po prvním lisování a otevření lisovníku na tabletu přestal působit tlak nejen ve svislé ose, ale také ve vodorovné rovině (vnitřní stěna pláště lisovníku vůči boční “hraně” výlisku). To mělo za následek její nepatrné délkové zvětšení ve všech osách a tedy i nemožnost ji umístit bez porušení zpět do lisovníku za účelem druhého lisování. Prvotní výlisek tedy musel být pro

dokončení ověření po části okraje tablety deformován, jak ukazuje obr. 4.6:

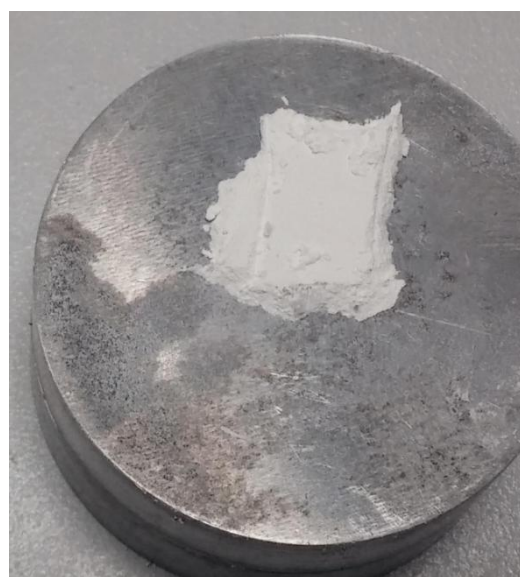


obr. 4.6: Deformace prvotního výlisku

Po vpravení prvotního výlisku zpět do lisovnicku, umístění dvou kovových vzorků a rovnoměrném zasypání druhou částí keramiky byl lisovnick umístěn podruhé do laboratorního lisu a vylisován (znovu silou 10 tun). Při uvolňování vzorku z lisovnicku, respektive od dvou kotoučů, které na plochy vzorku doléhají, se projevila chyba ve špatné orientaci jednoho z nich - kotouč byl otočen o 180 °, čímž na vzorek doléhal plochou se slepým otvorem (dírkou). To způsobilo i při opatrném oddělování výlisku od kotouče pomocí kapesního nože odlomení části druhé vrstvy, popraskání vylisovaného vzorku (viz šipky na obr. 4.7) a odhalilo částečně kovové drátky. Odlomení vzorku také ukázalo nedokonalé slisování první a druhé vrstvy keramického prášku.



a)



b)

obr. 4.7: a) Odlomená část vrstvy a odkryté drátky; b) kotouč s "přilepenou" částí vrstvy

keramiky

Dle předpokladu byl ve výsledku získán vzorek s výškou přibližně 2,5 mm. Málo závažným nedostatkem bylo některé drobné chybějící vybavení v laboratoři jako například pinzeta, což bylo jednoduše napraveno zajištěním vlastních pomůcek. Výpal vzorků v této fázi nebyl ověřen.

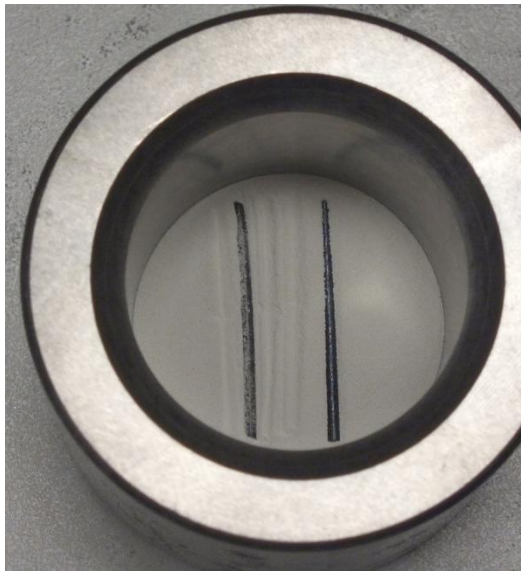
4.3 Úprava experimentu

S využitím zkušeností získaných při ověření postupu lisování byl upraven postup experimentu. Zejména šlo o pokus o zmenšení výšky vzorku a odstoupení od dvojího lisování, při kterém nebylo možné zajistit dostatečnou kvalitu výlisků - pravděpodobnost, že se podaří uvolnit pouze jeden kotouč a prvotní výlisek zůstane v lisovníku, je velmi nízká (v podání člověka jde o jemnou práci s nejistým výsledkem). Dále pak byly vyvozeny důsledky v oblasti správné orientace kotoučů v lisovníku.

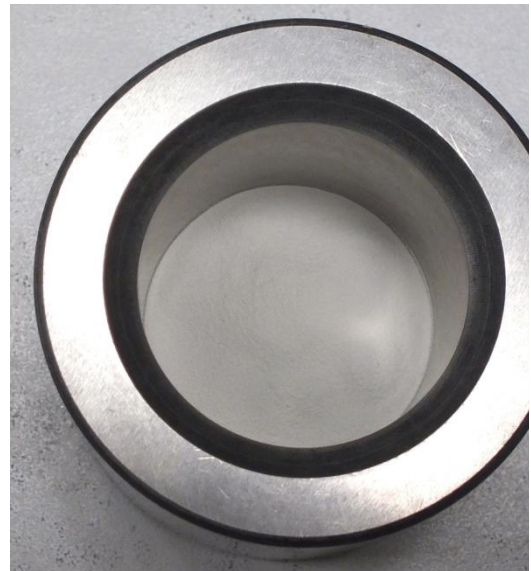
4.3.1 Lisování

Kvůli velké vytíženosti pracovníků odpovědných za chod laboratoře s používaným lisem na FSI a dobrovolné formě naší spolupráce proběhlo druhé lisování 2. června 2017. Pro vzorky kovových materiálů do průměru 0,3 mm bylo upraveno množství keramického prášku, ze kterého je lisována tableta, na jednu polovinu původního množství (2 + 2 gramy, výsledná tableta má necelých 1,5 mm). V případě vzorku wolframu o průměru 1,6 mm bylo celkové množství keramiky zachováno, pouze kvůli propadání se wolframového vzorku v keramickém prášku (poměrně velká váha) bylo upraveno na 5,5 + 2,5 gramu. Výsledný vzorek s wolframem tak dosahoval výšky přibližně 2,5 mm. Keramický prášek byl po celou dobu lisování navažován v rozptylu maximálně $\pm 0,03$ gramu od cílové hodnoty.

Jak bylo již zmíněno, v postupu bylo upuštěno od dvojího lisování. Po nasypání první části keramiky a jejím rovnoměrném rozložení na spodní kotouč lisovníku (pomocí odstředivé síly) byly na povrch položeny pinzetou dva kovové drátky totožného materiálu (obr. 4.8 a). Ihned poté byly drátky zasypány co možná nejrovnoměrněji druhou vrstvou práškové keramiky, jak je zachyceno na obr. 4.8 b) (možnost opravy je velmi omezená, jakýmkoliv neopatrným zásahem vzniká riziko odhalení kovového drátku).



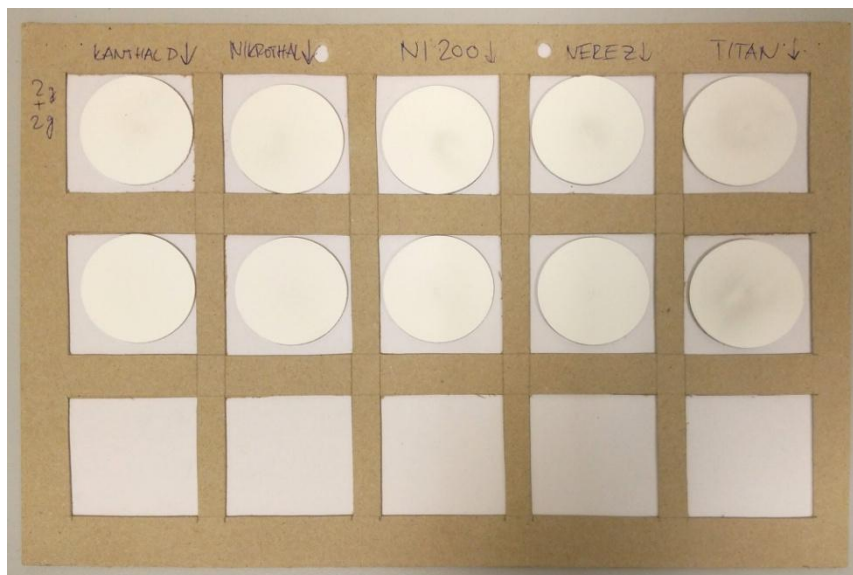
a)



b)

obr. 4.8: Postup: a) nasypaná první část keramického prášku a umístění vzorky; b) vzorek po zasypání druhou částí prášku

Takto připravený lisovník byl uzavřen a lisován v laboratorním lisu. Vzorky byly oproti prvnímu pokusu lisovány mírně vyšším tlakem o hodnotě cca 90 MPa. Po vylisování byly umísťovány do vlastního přípravku o otvorech 45×45 mm, pomocí něhož byl zajištěn bezpečný transport vzorků mezi laboratořemi. Přípravek včetně části hotových výlisků je zachycen na obr. 4.9:

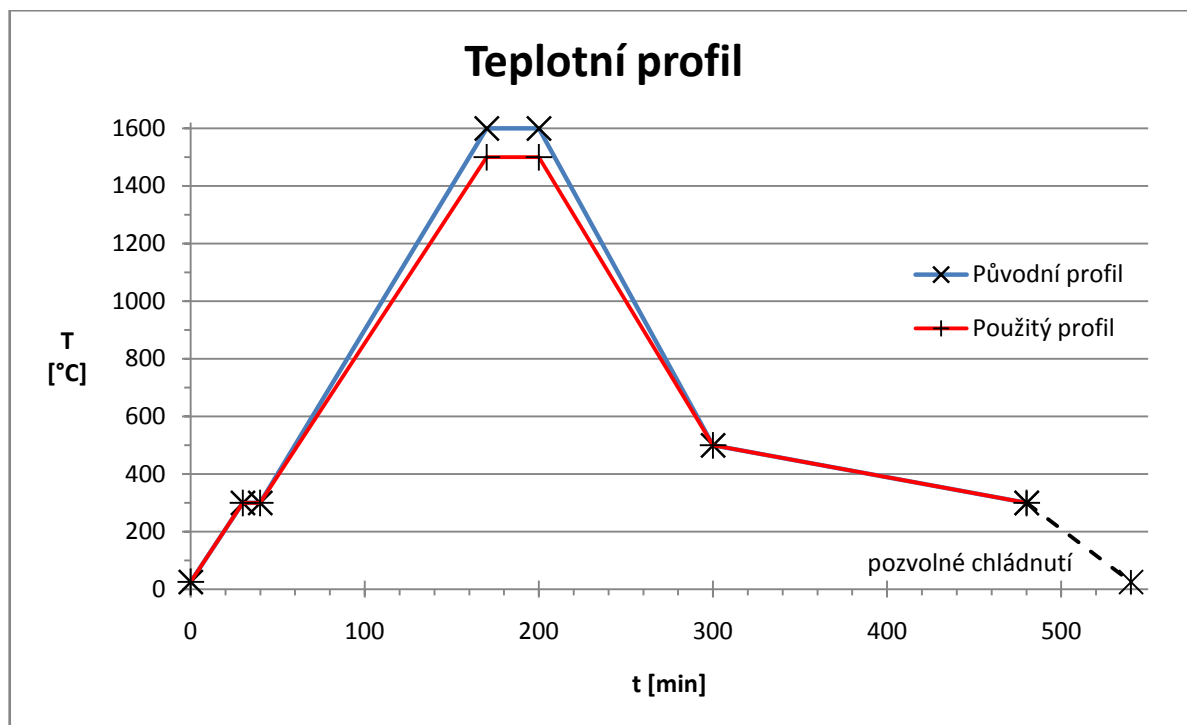


obr. 4.9: Přípravek vlastní výroby pro přenos vzorků + vylisované tablety (část)

4.3.2 Výpal

Vzorky lisované 2. června byly tentýž den ihned umístěny do vypalovací pece a pec zapnuta. Nastavený vypalovací profil byl zkrácen na méně jak polovinu běžných

profilů pro Al_2O_3 keramiku (trvání cca 8 hodin oproti 16 a více hodinám). Zkrácení profilu je rovnoměrné v celé jeho délce, navíc byla snížena i maximální teplota na 1500 °C. Snížení teploty navazuje na snahu o zjištění co nejnižší teploty při které je ještě korundová keramika kvalitně vypálena a získá požadované vlastnosti, přičemž předchozí výpal na 1550 °C neřešený v této práci byl již úspěšný. Zároveň autor práce sleduje snížením teploty výpalu i snížení teplotního namáhání kovu uvnitř struktury a rizika oxidace.



obr. 4.10: Teplotní profil výpalu

Z teplotních profilů zobrazených na obr. 4.10 vyplývá, že původní profil na 1600 °C je konstruován s relativně velkou rychlostí růstu a poklesu teploty. Změna dosahuje 10 až 11 °C za minutu, z čehož vyplývá, že vzorek musí na pnutí vyvolané (různou) délkovou roztažností reagovat výrazně rychleji než v případě, že by byl nárůst/pokles teploty pomalejší. Použitý profil na 1500 °C je délkou jednotlivých úseků totožný, rozdílem jsou pouze o málo pomalejší nárůst a pokles teplot (o necelý stupeň méně).

Poznatky z experimentu

Při lisování byl pozorován téměř náhodný jev, kdy se lisovaná keramika přichytila na jednom z kotoučů a při následném pokusu o oddělení tenkým lámacím nožem popraskala/zlámala, čímž byl vzorek zničen, viz obr. 4.11. Již v průběhu proto byla zvýšena pozornost při umisťování kotoučů do lisovnicku (správná poloha) a také po vyjmutí kotoučů z lisovnicku bylo dbáno na důsledné očištění ploch. Toto opatření omezilo další znehodnocování vzorků.



obr. 4.11: Zmetkový výlisek

Jako důležité a výhodné se ukázalo udržování čistoty na doléhajících plochách mezi kotouči a vnitřní stěnou lisovníku. Při nasypávání práškové keramiky do lisovníku totiž občas došlo k ulpění keramického prášku na stěně (zejména při horním otvoru) a nebyl-li tento prášek odstraněn před umístěním druhého kotouče do lisovníku, významně se zhoršovala manipulace s tímto kotoučem (kotouč se vzpříchoval, resp. „zakousával“).

V průběhu lisování se projevil drobný problém s kovovou pinzetou, která byla využívána k pokládání vzorků na první část keramického prášku. Magnetické materiály (Kanthal D a Ni200) na ní vlivem zmagnetování pinzety držely, čímž bylo znemožněno položení drátku do ideální polohy. Pinzeta bohužel nemohla být v daných podmínkách nahrazena, a proto bylo přistoupeno k umisťování pomocí prstů. Tím samozřejmě nemohlo být dosaženo, i přes opakované pokusy, ideální polohy drátku.

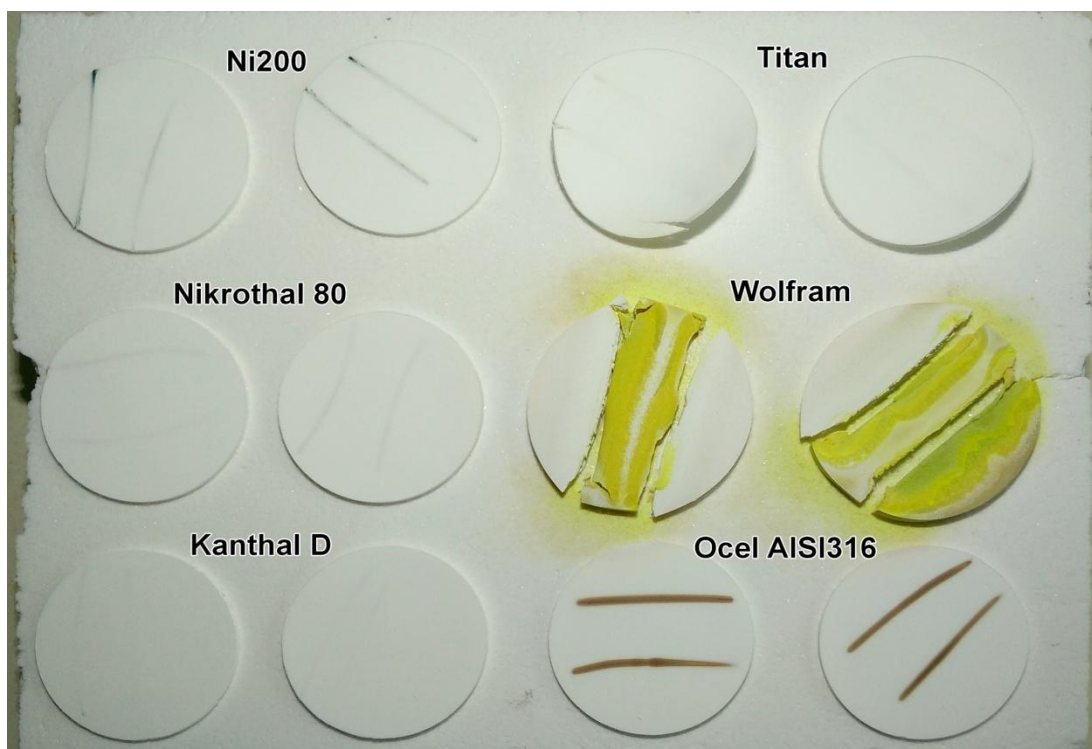
Jelikož byly práce na experimentu z více důvodů (čekání na lis, špatný odhad času a nezkušenost autora s pracemi podobného typu) započaty v závěru dubna 2017, byla organizace experimentů z důvodu časové vytíženosti zainteresovaných osob velmi komplikovaná. Téměř po celý květen tak nebylo až do poslední chvíle jasné, zda bude možné experiment provést. Nakonec se ale díky ochotě zúčastněných osob experiment podařilo realizovat.

4.4 Vyhodnocení experimentu

Celkem bylo vylisováno a vypáleno 12 vzorků se šesti různými kovovými materiály. Další vzorky zohledňující poznatky z prvního lisování a výpalu nemohly být z časových důvodů provedeny.

Výpal byl dokončen ve večerních hodinách 2. června, z téže doby pochází také

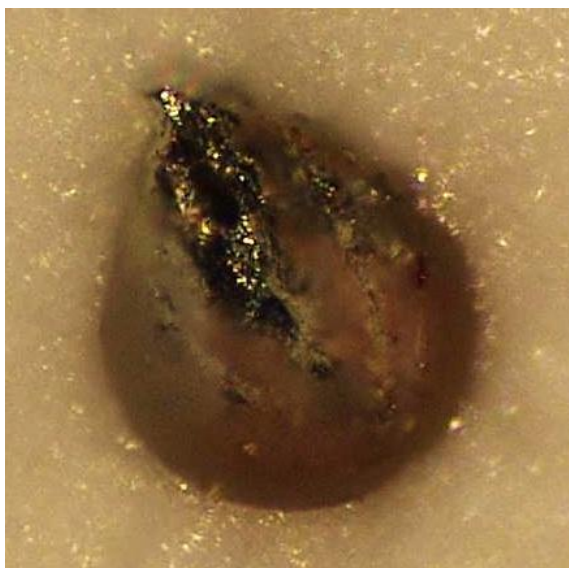
foto na obr. 4.12.



obr. 4.12: Čerstvě vypálené vzorky

4.4.1 Kanthal D

Kanthalové vzorky byly po výpalu ve velmi dobrém stavu. Na povrchu nebyly přítomné žádné praskliny a povrch keramiky byl téměř dokonale rovný, bez známek oxidace jako např. u vzorku Ni200. Vzorky byly pouze téměř nepozorovaně prohnuty vlivem rozdílných TCE.



obr. 4.13: Kanthal D - kujný spoj

Po narýhování a rozlomení tablet se jevil zalisovaný drátek na zlomu jako lesklý, přičemž zlom drátku nebyl rovný, nýbrž s výstupkem (známka kujnosti). Nerovnost spoje se prokázala při zkoumání pod mikroskopem (obr. 4.13), kde bylo zřetelné, že drátek byl oddělen tažením kujného kovu, nikoli křehkého. Dále byly oba vzorky děleny tak, aby byl možný přístup k oběma koncům drátku uvnitř keramiky a byl měřen jejich odpor pomocí multimetru a mikrohrotů. Změřené hodnoty jsou očištěny o odpor hrotů ($0,3 \Omega$). Měření zachycuje tab. 4.2:

tab. 4.2: Měření elektrického odporu vzorku Kanthalu D

Vzorek	l [mm]	R_1 [Ω]	R_2 [Ω]	R [Ω]	ρ [$\Omega \cdot m^{-1}$]
1	11,6	0,9	0,9	0,9	77,59
2	11,7	0,9	0,9	0,9	76,92
3	8,5	0,6	0,7	0,65	76,47
4	12,6	1,0	1,0	1,0	79,37
5	6,0	0,5	0,6	0,55	91,67
6	5,8	0,6	0,5	0,55	94,83
průměrná rezistivita					82,81

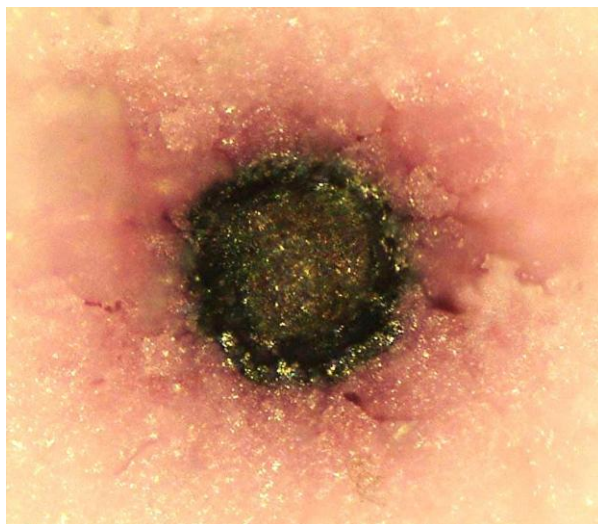
Z tabulky je zřejmé, že spočítaná délková rezistivita je zhruba o 10 % nižší než udává výrobce pro daný průměr drátku ($96 \Omega \cdot m^{-1}$). To je dáno tím, že se keramika v průběhu procesu výpalu smršťuje (nejvíce při sintrovací teplotě) a že maximální (sintrovací) teplota tohoto výpalu se shodovala s teplotou tání Kanthalu. Kanthal byl tedy v nejrizikovější době velmi měkký nebo i tekutý a nekladl tak odpor smršťující se keramice. Nucený úbytek délky kanthalového drátku byl kompenzován rozšířením jeho průměru a tedy i snížení měrného odporu.

Poznatky z experimentu

Kanthal D poměrně překvapivě odolal oxidaci uvnitř struktury keramiky a zároveň také nezpůsobil v průběhu výpalu téměř žádné deformace vlivem dvojnásobné délkové roztlačnosti oproti korundové keramice. I přes výpal při $1500^\circ C$ si zachoval mechanické i elektrické vlastnosti. V tomto ohledu Kanthal D podle prvních pokusů technologicky vyhovuje cíli vytvořit vodivou cestu uvnitř keramické struktury. Tento materiál je tedy vhodné podrobit dalším experimentům (opakování v popsáném rozsahu pro potvrzení závěrů, pokus o další snížení výšky lisované tablety za účelem získání co nejvíce subtilního vzorku - minimalizace rozměrů keramiky potřebné k ochraně kovu a další).

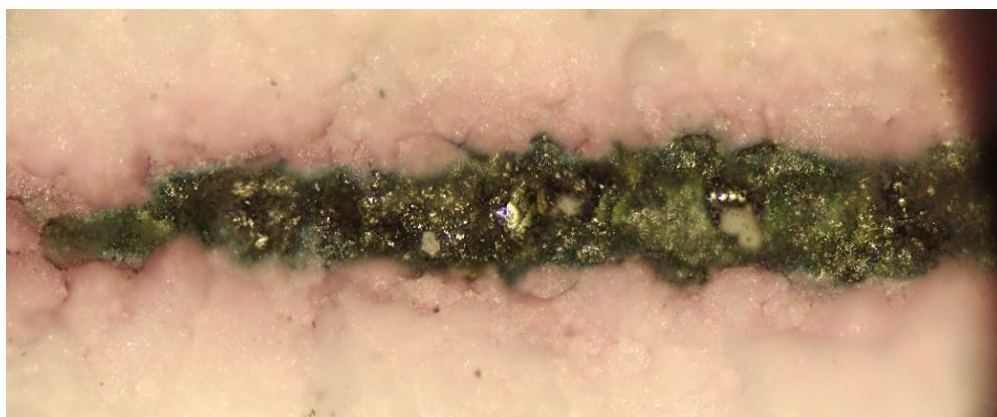
4.4.2 Nikrothal 80

Nikrothal, podobně jako Kanthal, měl po výpalu poměrně zachované a celistvé vzorky, které nebyly narušeny prasklinami v místě drátků (tak jako u dalších vzorků). Výjimkou byl malý úsek jednoho vzorku, kde byl drátek zalisován příliš blízko u hrany tablety a nechránila jej tak dostatečná vrstva keramiky - zde došlo k viditelnému narušení tablety v délce cca 5 mm. Po narýhování diamantovým hrotem a rozlomení tablety se ovšem ukázalo, že k degradaci Nikrothalu došlo i přes to. Oxidovaný materiál se nepodařilo pro velkou hodnotu odporu změřit (mimo rozsah multimetru /200 MΩ/). Vzorek také vykazoval známky drobného prohnutí, což ukazuje na rozdílnou teplotní roztažnost keramiky a Nikrothalu.



obr. 4.14: Nikrothal 80 – příčný zlom

Oxidovaný materiál získal vínově červené zbarvení, které nepatrně zabarvilo i okolní keramiku (kruh o průměru 0,5 mm, viz obr. 4.14). Vzhledem k tomu, že nikl oxiduje do tmavě zelené (NiO) nebo černé barvy (Ni_2O_3), lze tvrdit, že v tomto případě neoxidoval. Druhým nejvíce zastoupeným prvkem v Nikrothalu je chrom, který tvoří oxidů o poznání více. Jedním z nich je oxid chromový (CrO_3), který je popisován jako sytě červená a hygroskopická látka. Vzhledem k tomu, že chrom jiné podobně zbarvené oxidy neutváří, s největší pravděpodobností červené zbarvení způsobuje právě tento oxid. V prasklé části keramiky (obr. 4.15) je také znatelné zelené zbarvení kovu a tedy oxid nikelnatý.



obr. 4.15: Nikrothal 80 - podélný zlom

Poznatky z experimentu

Nikrothal i přes celistvost keramické struktury okolo něj (pomine-li se jedna výše popsaná prasklina) zoxidoval při teplotě výpalu 1500 °C. Degradovaný kov se stal nevodivým pro elektrický proud a je tedy nevhodný pro utváření vodivých cest uvnitř vysokoteplotně vypalované keramiky.

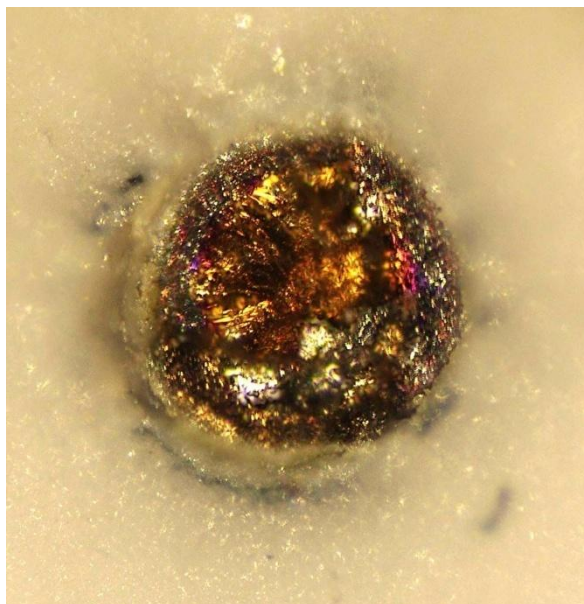
4.4.3 Titan

Vypálený vzorek s titanovým drátkem vykazoval značné prohnutí v podélném směru s umístěnými drátky, tak že utvářel malou kolébku. To způsobuje zřejmě fakt, že TCE titanu dále roste nad nalezenou hodnotu 13 ppm·K⁻¹ (20-700 °C). Druhým důvodem je patrně to, že šířka keramiky byla pro drátek o průměru 0,3 mm již příliš tenká a neměla tak dostatečnou pevnost. Při zvyšování teploty se keramika postupně smršťovala, kdežto titan rozpínal. Titan tak ohýbal keramiku, až do chvíle, kdy byla porušena její celistvost. Následkem této skutečnosti a vysoké teploty (nad 1200 °C) začal titan oxidovat a utvářet oxid titaničitý (TiO₂, titanová běloba), který je zachycen na obr. 4.16.



obr. 4.16: Titan - podélný zlom s TiO₂

Takto zoxidovala většina titanového drátku. Výjimkou byl úsek, kde k popraskání keramiky nedošlo a bylo zde zachováno cca 5 mm drátku. Drátek nebyl zcela zachován, k blíže nespecifikované formě degradace již došlo. Drátek získal tmavší barvu (tmavě šedá až černá) a také v porovnání s titanem zkřehnul. Na získaném 2,8 mm dlouhém úseku byl pomocí multimetru na měřen odpor 2,7 Ω (po odečtení odporu měřicích hrotů 0,3 Ω), což mimo jiné dokazuje, že se nejedná o čistý titan (úsek této délky by měl mít odpor 17,9 m Ω). Složení tohoto oxidu (obr. 4.17) se nepodařilo přesvědčivě určit, je ale možné že jde o oxid titanatý (TiO), který vzniká za přístupu malého množství kyslíku.



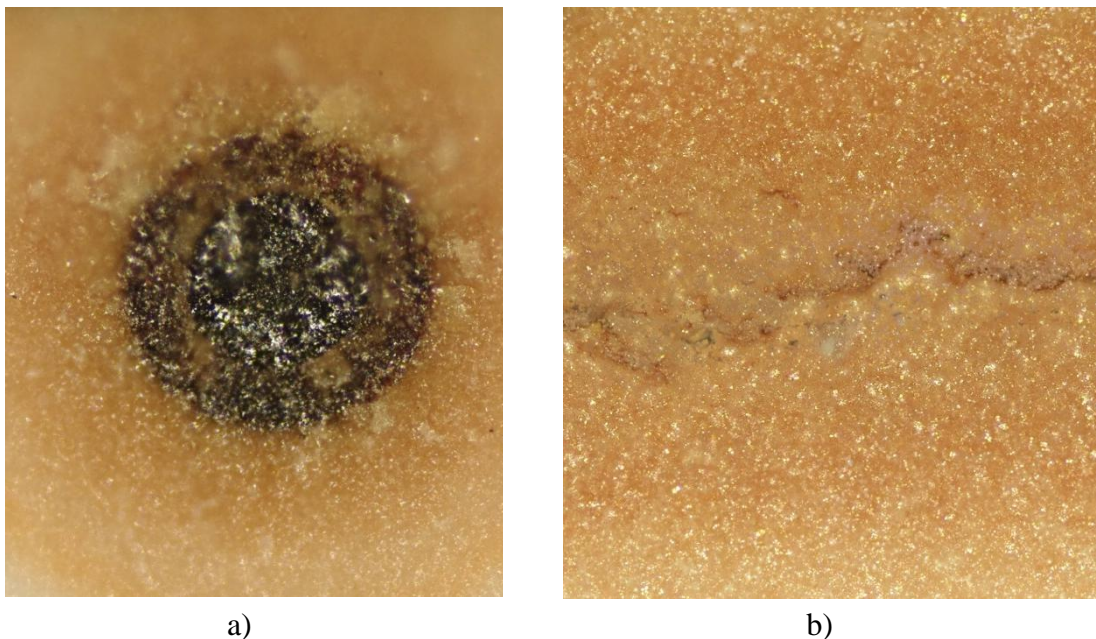
obr. 4.17: Titan - příčný zlom

Poznatky z experimentu

Při výpalu se projevil problém různých TCE materiálů, který byl podpořen již relativně silným drátkem titanu ve srovnání s malou tloušťkou keramiky. Je-li titan nechráněn, zoxiduje na oxid titaničitý, který je nevodivý. V případě, že je přístup atmosféry omezen, je zachován křehký materiál s relativně nízkou rezistivitou. Pro svou křehkost je ale nepoužitelný pro konstrukci vodivé cesty uvnitř vysokoteplotně vypalované keramiky.

4.4.4 Nerezová ocel AISI316

Vzorek s nerezovou ocelí dle předpokladu zoxidoval, přičemž se v místech uložení drátku vytvořily praskliny (obr. 4.18 b). Z toho lze usuzovat, že oxidace byla poměrně rychlá a k jejímu započetí stačí ve vysokých teplotách přítomnost i malého množství kyslíku. Oxidace se projevila výrazným rezavým zbarvením keramiky (průměr kruhu 1,2 mm) v okolí drátku, viz obr. 4.18 a).



obr. 4.18: Ocel AISI316: a) příčný zlom; b) popraskaný povrch keramiky

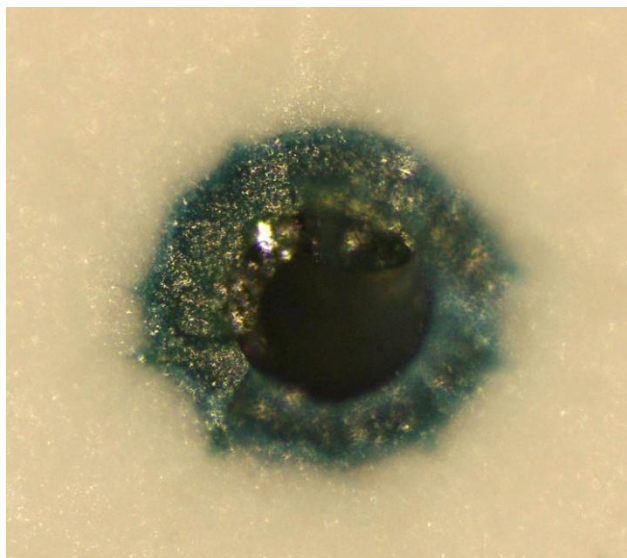
Poznatky z experimentu

V případě oceli AISI316 byl prokázán předpoklad její nevhodnosti pro vytvoření vodivé cesty uvnitř vysokoteplotně vypalované keramiky. Tato práce proto další experimenty s ocelí AISI316 nenavrhuje.

4.4.5 Ni200

Slitina Ni200, ve které 99,5% podíl tvoří nikl, plně zoxidovala. Korundový prášek ve kterém byla slitina zalisována oxidací nezabránil, naopak v místech, kde byl drátek tohoto materiálu, oxidující kov narušil vrstvu keramiky, která tak nemohla bránit další oxidaci. Měření elektrického odporu pomocí multimetru potvrdilo nevodivost vzniklého oxidu - odpor byl větší než rozsah multimetru (200 MΩ). Vzorek také nebyl po výpalu dokonale rovný - byl prohnutý v podélném směru podle drátků, což ukazuje na rozdílnou délkovou roztažnost keramiky a Ni200.

Dle pozorování vznikl oxidací tmavě zelený až modrý oxid, který je křehký. Z pozorování pod mikroskopem vyplynulo, že oxid nezaplňuje celý průřez původního zalisovaného drátku a to sice tak, že je rozmístěn rovnoměrně po obvodu a střed je volný (obr. 4.19). Nikl tvoří dva oxidy: oxid nikelnatý (NiO) a oxid niklitý (Ni₂O₃). Druhý jmenovaný není natolik běžný, díky barvě se nazývá též černý oxid niklu. Oproti tomu oxid nikelnatý vzniká přirozenou oxidací niklu již od 400 °C, má tmavě zelenou barvu [27].



obr. 4.19: Ni200 - příčný zlom

Poznatky z experimentu

Slitina Ni200 v experimentu zcela zoxidovala. Lze tak vyvrátit kladenou otázku v odstavci 3.2.5, že keramika ochrání nikl a zabrání jeho oxidaci i při sintrovacích teplotách. Naopak lze tvrdit, že k oxidaci niklu stačí jen velmi malé množství kyslíku v jeho okolí. Autor vzhledem k výsledkům experimentu hodnotí slitinu Ni200 jako nevhodnou pro výpal ve vysokých teplotách v normální atmosféře a proto nenavrhuje další experimenty s tímto materiálem.

4.4.6 Wolfram

Vzorek s wolframem i přes očekávání, že keramická struktura wolfram uchrání, silně zoxidovala. Wolfram při své oxidaci zcela rozdělil tabletu na tři části (patrně vlivem probíhající oxidace - podobně jako u ostatních) a tím se dostal na podložku z vláken Al_2O_3 (totožný materiál jako izolační obložení pece. Dle stop na této podložce (prohlubně pod wolframem, viz obr. 4.20) lze usuzovat, že oxidace byla postupná a úplná a také, že oxid přešel do kapalného skupenství a byl vstřebán jednak objemem vzorku a jednak podložkou.



obr. 4.20: Wolfram - následky výpalu

Mezi známé oxidy wolframu patří oxid wolframičitý (WO_2) a oxid wolframový (WO_3). Oxid wolframičitý je méně častý, bronzově zbarvený, vzniká při nedostatku kyslíku a jeho teplota tání je okolo $1700\text{ }^\circ\text{C}$. Oxid wolframový je stabilnější, v pevném skupenství krystalický, není rozpustný ve vodě, běžně vzniká oxidací wolframu, má žlutozelenou barvu a teplotu tání $1473\text{ }^\circ\text{C}$ [28]. Z popsaných vlastností obou oxidů lze s jistotou tvrdit, že wolfram zoxidoval právě na oxid wolframový WO_3 . To dokazují i jasně zřetelné krystaly na spodní straně vzorků, jak je zachyceno na obr. 4.21.



obr. 4.21: Wolfram - zřetelné nazelenalé krystaly WO_3

Poznatky z experimentu

Wolfram se projevil jako naprosto nevhodný materiál pro výpal v normální atmosféře, protože plně zoxidoval na oxid wolframový, který přešel do tekutého skupenství a byl vsáknut do objemu keramiky. Popsané důsledky lze eliminovat použitím redukčních atmosfér při výpalu. Tato práce proto další experimenty s wolframem nenavrhuje.

4.4.7 Srovnání délkových roztažností materiálů a důsledků

Pro účely přehledného srovnání byly koeficienty délkové roztažnosti (TCE) uspořádány do tab. 4.3. Je potřeba ale zdůraznit, že se jedná o délkové roztažnosti daných materiálů a nikoli jejich oxidů, nelze tedy vyvozovat jednoznačné závěry o vlivu rozdílných TCE.

tab. 4.3: Teplotní lineární roztažnosti zkoumaných materiálů

Materiál	TCE [ppm·K ⁻¹]
Al ₂ O ₃ (Granalox NM9620F)	7,5
Kanthal D	15
Nikrothal 80	18
Titan	13
Ocel AISI316	11
Ni200	9,1
Wolfram	4,2

Jednoznačně nejhorší důsledky rozdílných TCE se projevily u vzorků keramiky s titanem, kde subtilní tableta keramiky byla prohnuta do kolébky a o jakékoliv rovině nelze uvažovat. Výrazně méně prohnuté byly vzorky Nikrothalu a Ni200 a téměř nepatrně pak nerezová ocel společně s Kanthalem. V případě Kanthalu byla tato skutečnost popsána u vyhodnocení tohoto vzorku - Kanthal byl pravděpodobně v tom nejkritičtějším okamžiku měkký nebo tekutý a délkové smrštění bylo vynahrazeno zvětšením průměru, což bylo i podpořeno určením nižšího než předpokládaného délkového odporu. Ostatní tři materiály pravděpodobně dříve zoxidovaly, než projevily svou rozdílnou délkovou roztažnost a proto jsou důsledky tak nepatrné.

ZÁVĚR

Předložená bakalářská práce popisuje vlastnosti keramiky jako materiálu pro inženýrské aplikace a zároveň se blíže zaměřuje na konstrukci keramických pouzder pro elektronické součástky. Vyzdvihuje výhody keramiky oproti jiným materiálům a také upozorňuje na technologická omezení. Teoretickou část zakončuje rozbořem skladby typického keramického pouzdra, popisuje rozdíly mezi keramickými pouzdry vzniklými technologií laminování a lisování, zkoumá jakými způsoby mohou být v keramických pouzdrech řešeny průchody vodivých cest a jejich těsnění za účelem vzniku hermetického pouzdra.

V následující části je provedena rešerše dostupných a potenciálně vhodných materiálů za účelem vytvoření vysokoteplotně vypalované keramické struktury s vodivou cestou bez použití redukčních atmosfér při výpalu. Je zde navržen experiment spočívající v použití práškové korundové HTCC keramiky do níž je zalisován vzorek vybraných kovů a slitin. Experiment je následně upravován tak, aby vznikla co nejvíce subtilní struktura s vodivou cestou, která by mohla být za patřičných úprav použita jako průchodka v keramickém pouzdru.

Výsledkem experimentu je vyloučení pěti kovů a slitin (Nikrothal 80, titan, ocel AISI316, Ni200 a wolfram) jako nevhodných pro vysokoteplotní vypalování v normální atmosféře. Jejich nevhodnost je zdůvodněna rozbořem reakcí kovů a slitin na vysokou teplotu, teplotní roztažnost a vzdušný kyslík. Byl zaznamenán také úspěch ve smyslu stanovení jednoho perspektivního materiálu (Kanthal D), který si i přes sintrovací teplotu 1500 °C zachoval mechanické a elektrické vlastnosti, nedošlo je kolizi jeho a TCE keramiky a jeví se tak jako vhodný k podrobení dalším experimentům navazujícím na tuto práci.

ZDROJE

- [1] JONŠTA, Zdeněk. *Technické materiály II: učební text* [online]. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012 [cit. 2017-06-08]. ISBN 978-80-248-2574-8.
- [2] SCHWARTZ, Mel M. *Handbook of structural ceramics*. New York: McGraw-Hill, 1992. ISBN 978-0070557192.
- [3] Tvrdost. *Měření tvrdosti* [online]. Ostrava: Proinex Instruments, s.r.o, 2017 [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: <http://www.merenitvrdosti.cz/tvrdost.html>
- [4] RAŠKA, J. *Modulární interaktivní simulace materiálových veličin. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 42 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Frk, Ph.D.*
- [5] LINSMEIER, Klaus-Dieter. *Technical ceramics: The material of choice for the most demanding applications* [online]. 3. vyd. Munich: Verlag moderne Industrie, 2015 [cit. 2017-06-08].
- [6] Ceramics Industry - Videos. *BYK: Additives & Instruments* [online]. Wesel, Germany: BYK [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: www.byk.com/en/additives/applications/ceramics-industry/videos.html
- [7] Spray drying. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Spray_drying
- [8] Hermetic Packaging and Sealing [online]. Landshut, Germany: Schott [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: <https://goo.gl/RRvq3l>
- [9] Test method standard microcircuits [online]. Rev. E. USA: Department of Defense, 1997 [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: <http://scipp.ucsc.edu/groups/fermi/electronics/mil-std-883.pdf>
- [10] HARPER, Charles A. *Electronic packaging and interconnection handbook*. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 2005. ISBN 00-714-3048-2.
- [11] MACH, Pavel, Jan URBÁNEK a Vlastimil SKOČIL. *Montáž v elektronice: pouzdření aktivních součástek, plošné spoje*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2001. ISBN 80-010-2392-3.
- [12] SZENDIUCH, Ivan a Edita HEJÁTKOVÁ. *Mikroelektronika a technologie součástek – úvod do elektronik* [online]. [cit. 2017-06-08].
- [13] GRANALOX ®: Ceramic Bodies [online]. Rev. E. Schwandorf, Germany: Nabaltec, 2015 [cit. 2017-06-08].
- [14] Kanthal D. Kanthal [online]. Hallstahammar, Sweden: Sandvik AB, 2017 [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: <http://www.kanthal.com/en/products/material-datasheets/strip/kanthal-d/>
- [15] Nikrothal 80. Kanthal [online]. Hallstahammar, Sweden: Sandvik AB, 2017 [cit.

- 2017-06-08]. Dostupné z: <http://www.kanthal.com/en/products/material-datasheets/strip/nikrothal-80/>
- [16] Titanium. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium>
- [17] 316/316L: Stainless steel [online]. West Chester, OH: AK Steel Corporation, 2007 [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: <https://goo.gl/zN3cMJ>
- [18] Nickel 200/201 [online]. New York, USA: Special metals [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: <https://www.scribd.com/document/341216383/NI200-NON-RESISTANCE-WIRE-SPEC-SHEET-pdf>
- [19] VALÍČEK, J. Realizace vývodů hybridních integrovaných obvodů pro vysokoteplotní aplikace. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 54s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Michal Řezníček.
- [20] Tungsten. Midwest tungsten service [online]. Willowbrook, USA: Midwest Tungsten Service [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: <https://www.tungsten.com/materials/tungsten/>
- [21] Tungsten - Specification. Elite: Material Solutions [online]. Buckinghamshire, England: Elite Material Solutions Limited [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: <http://www.elitematerial.co.uk/special-metals/tungsten-w/tungsten-specification>
- [22] Molybdenum - Specification. Elite: Material Solutions [online]. Buckinghamshire England: Elite Material Solutions Limited [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: <http://www.elitematerial.co.uk/special-metals/molybdenum-mo/molybdenum-specification>
- [23] Molybdenum. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Molybdenum>
- [24] Lisovnice pro laboratorní lis BSL-2: Návod k obsluze. Hranice: BRIO Hranice.
- [25] Molybdenum disilicide. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Molybdenum_disilicide
- [26] NC box muffle furnace. Zhengzhou Sutong Electrical Equipment Co.,LTD [online]. Zhengzhou City, China: Zhengzhou Sutong Electrical Equipment Co., 2011 [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: http://www.st-furnace.com/EN/PRO_show.asp?id=257&type=
- [27] Nickel(II) oxide. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel\(II\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel(II)_oxide)
- [28] Tungsten. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten>

SEZNAM OBRÁZKŮ

obr. 1.1: Ukázka klasické keramiky.....	7
obr. 1.2: Ukázka technické keramiky	8
obr. 1.3: Schéma měření tvrdosti dle Vickerse [3]	10
obr. 1.4: Schéma měření tvrdosti dle Knoopu [3].....	10
obr. 1.5: Schéma měření tvrdosti dle Rockwella	11
obr. 1.6: Schéma sprejové sušičky [7]	13
obr. 2.1: Řez strukturou plastového pouzdra [2]	16
obr. 2.2: Schéma struktury keramického pouzdra (lisované) [10].....	18
obr. 2.3: Řez strukturou keramického pouzdra (laminované) [2].....	21
obr. 3.1: Závislost hustoty výlisku Al_2O_3 keramiky na použitém tlaku [12].....	24
obr. 3.2: Získané vzorky drátků připravené na lisování	27
obr. 3.3: Získané vzorky wolframu.....	28
obr. 4.1: Laboratorní lis BSL-2.....	30
obr. 4.2: Schéma funkce lisu.....	31
obr. 4.3: Váha OHAUS Explorer Pro	32
obr. 4.4: a,b) Vypalovací pec ST-1700MX-I.....	33
obr. 4.5: Návrh rozložení lisovaných tablet.....	34
obr. 4.6: Deformace prvotního výlisku	35
obr. 4.7: a) Odlomená část vrstvy a odkryté drátky; b) kotouč s "přilepenou" částí vrstvy keramiky	35
obr. 4.8: Postup: a) nasypání první část keramického prášku a umístění vzorky; b) vzorek po zasypání druhou částí prášku	37
obr. 4.9: Přípravek vlastní výroby pro přenos vzorků + vylišované tablety (část)	37
obr. 4.10: Teplotní profil výpalu.....	38
obr. 4.11: Zmetkový výlisek	39
obr. 4.12: Čerstvě vypálené vzorky	40
obr. 4.13: Kanthal D - kujný spoj	40
obr. 4.14: Nikrothal 80 – příčný zlom	42

obr. 4.15: Nikrothal 80 - podélný zlom	43
obr. 4.16: Titan - podélný zlom s TiO_2	43
obr. 4.17: Titan - příčný zlom	44
obr. 4.18: Ocel AISI316: a) příčný zlom; b) popraskaný povrch keramiky	45
obr. 4.19: Ni200 - příčný zlom	46
obr. 4.20: Wolfram - následky výpalu	47
obr. 4.21: Wolfram - zřetelné nazelenalé krystaly WO_3	47

SEZNAM TABULEK

tab. 2.1: Porovnání některých vlastností pryskyřic [10]	17
tab. 2.2: Srovnání vybraných vlastností materiálů používaných v keramických pouzdrech [2][10].....	19
tab. 3.1: Vlastnosti používané keramiky Granalox NM9620F [12]	23
tab. 4.1: Bezpečné lisovací tlaky	31
tab. 4.2: Měření elektrického odporu vzorku Kanthalu D	41
tab. 4.3: Teplotní lineární roztažnosti zkoumaných materiálů.....	48

SEZNAM ROVNIC

(1.1) Výpočet tvrdosti dle Vickerse	9
(1.2) Výpočet tvrdosti dle Knoopu	10
(1.3) Výpočet míry pórovitosti	11
(1.4) Výpočet koeficientu lineární tepelné roztažnosti (TCE).....	12